

● مجلة علمية تصدرها مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية ● السنة السابعة ● العدد الثامن والعشرون ● شوال ١٤١٤ هـ / ابريل ١٩٩٤م

الصناعات البتروكيميائية

(الجزء الأول)

● البتروكيميائيات في المملكة
● عمليات التصنيع
● الغاز الطبيعي

ISSN 1017 3056

منهــــاج النشـــــر

أعزاءنا القراء :

يسرنا أن نؤكـد على أن المجلة تفتح أبوابها لمساهمتكم العلميـة وإستقبال مقالاتكم على أن تراعى الشروط التالية في أي مقال يرسل إلى المجلة : ـ

١ ـ يكـون المقال بلغة علمية سهلـة بشرط أن لايفقد صفته العلميـة بحيث يشتمل على مفاهيم علمية وتطبيقاتها .

٢ ـ أن يكون ذا عنوان واضح ومشوق ويعطي مدلولاً على محتوى المقال .

٣ ـ في حالة الإقتباس من أي مرجع سواء كان إقتباساً كلياً أو جزئياً أو أخذ فكرة يجب الإشارة إلى ذلك ، وتذكر المراجع لأي إقتباس في نهاية المقال .

٤ ـ أن لايقل المقال عن أربع صفحات ولا يزيد عن سبع صفحات طباعة .

٥ ـ إذا كان المقـال سبق أن نشر في مجلة أخـرى أو أرسل إليهـا يجب ذكر ذلك مع ذكـر إسم المجلة التي نشرته أو أرسل إليها .

٦ ـ إرفاق أصل الرسومات والصور والنماذج والأشكال المتعلقة بالمقال .

٧ ـ المقالات التي لا تقبل النشر لا تعاد لكتابها .

يمنح صاحب المقال المنشور مكافأة مالية تتراوح ما بين ٣٠٠ إلى ٥٠٠ ريال .

محتويات العـــدد


الصناعات البتروكيميائية


المركبات الأليفاتية

المركبات العطرية



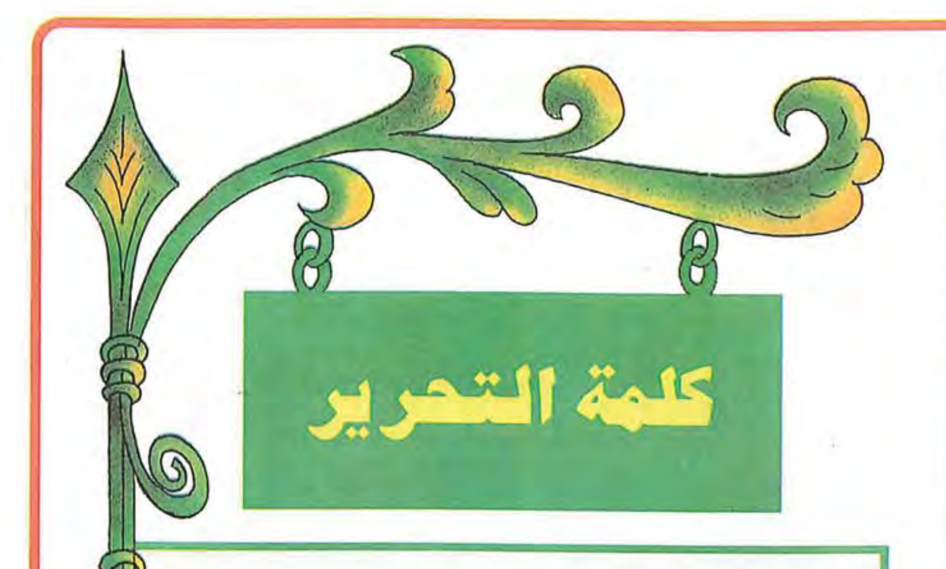
المراســـــــلات

مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية
الإدارة العامة للتوعية العلمية والنشر
ص.ب ٦٠٨٦ ـ الرمز البريدي ١١٤٤٢ ـ الرياض
ترسل المقالات باسم رئيس التحرير ت : ٤٨٨٣٤٤٤ ـ ٤٨٨٣٥٥٥
Journal of Science & Technology
King Abdulaziz City For Science & Technology
Gen. Direct. of Sc. Awa. & Publ. P.O. Box 6086
Riyadh 11442 Saudi Arabia

بسم الله الرحمن الرحيم

العلوم والتقنية

مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية
KING ABDULAZIZ CITY FOR SCIENCE AND TECHNOLOGY



قراءنا الأعزاء

يسرنا أن نـزف إليكم أطيب التهاني والتبريكات بمناسبـة حلول عيد الفطر المبارك سائلين المولى القـدير أن يعيده على الأمتين العربية والإسلامية باليُمن والبركات.

قراءنا الأعزاء

بصـدور هـذا العـدد تـودع مجلة " العلـوم والتقنيـة " عـامـاً وتستقبل عامـاً آخر (العام الثـامن) في مسيرتها الطويلـة ، بإذن الله تعـالى، لتحقيق الأهداف التي نصبـو إليهـا والتي على رأسها تقـديم المادة العلمية للقارىء العربي بإسلوب يلائم مختلف فئاته .

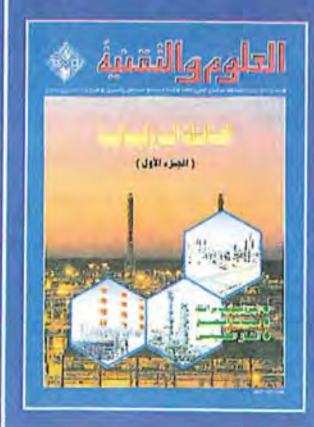
يتناول هـذا العدد مـوضوعـاً هامـاً في حياتنـا اليوميـة ومكملاً ومعتمداً على مـوضوع العدد السـابق (النفط) ألا وهو الصنـاعات البتروكيميائية. ونظراً لأهمية هـذا الموضوع فسيخصص له ـ بإذن الله ـ ثلاثة أعداد متتالية .

يتنـاول هــذا العـدد (الجزء الأول) تعــريف بـالصنـــاعـات البتروكيميـائيـة ، والنفط في الصنـاعـات البتروكيميـائيـة ، الغـاز الطبيعي ، المركبـات الأليفـاتيـة ، المركبـات العطريـة ، المفـاعـلات البتروكيميائية وعمليات التصنيع ، والصنـاعات البتروكيميائية في المملكة ، بالإضافة إلى الأبواب الثابتة التي درجت المجلة على تقديمها لقرائها الأعزاء .

وختاماً لا يفوتنا أن نشكركم على ملاحظاتكم وإقتراحاتكم القيمة والتي لها دور فعَّال ـ بعد الله ـ في إستمرارية تطور المجلة .

والله من وراء القصد

* * *





معهد بحوث البترول والصناعات البتروكيميائية

من ضمن مهام مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية إنشاء العديد من معاهد البحوث العلمية للبحث والتطوير في المجالات المتعلقة بقطاعات التنمية المختلفة في المملكة ومن تلك المعاهد معهد بحوث البترول والصناعات البتروكيميائية الذي تم إنشاؤه في عام ١٤٠٦ - ١٤٠٧ هـ.

ومن **الأهداف الأساسية للمعهد** ما يلي:ـ

● القيام بالأبحاث التطبيقية لتطوير قطاع البترول والبتروكيميائيات في المملكة وتحسين أدائه الإقتصادي، وجعله قادراً على المنافسة في الأسواق المحلية والعالمية.

● المساهمة في حل المشاكل التقنية التي تواجهها المؤسسات المعنية بالصناعات البترولية والبتروكيميائية.

● القيام بالأبحاث والدراسات اللازمة لحماية البيئة من الآثار الضارة الناتجة عن الصناعات البترولية والبتروكيميائية.

● القيام بالأبحاث التطبيقية في مجال تطوير طرق تصنيع جديدة في مجال البترول (وخاصة التكرير والإنتاج المعزّز) البتروكيميائيات.

● القيام بالأبحاث اللازمة لإيجاد منتجات بتروكيميائية جديدة وتحسين نوعية المنتجات الحالية.

نشاط المعهد

من نشاط المعهد الحالي ما يلي :ـ

١ـ توفير الأجواء المناسبة للبحث والتطوير في مجال البترول والبتروكيميائيات حيث يسعى المعهد إلى تطوير وتنمية الكفاءات البحثية في المدينة وبعض المؤسسات ذات العلاقة.

٢ـ متابعة التطورات العلمية والتقنية في مجال البترول والبتروكيميائيات وبناء قواعد المعلومات المتعلقة بهذا المجال، وتوفير تقارير عن هذه التطورات للجهات المعنية.

٣ـ إعداد وتنفيذ برامج تدريبية في المجالات ذات العلاقة بالمختبرات ، سواء في البحث والتطوير ، أو في إستخدام أجهزة معينة أو طرق تقنية معينة للمتطلبات ذات الإختصاص.

٤ـ تجهيز وإعداد وتشغيل المختبرات التخصصة ومنها :ـ

(أ) مختبر البترول الخام ومنتجاته .

(ب) مختبر وحدات مفاعلات عمليات التكسير المحفز والتنقية بالهيدروجين .

(جـ) مختبر المواد المحفزة من حيث تحضيرها وقياس خواصها وعمليات الحفز في الأوساط المتجانسة .

(د) مختبر العمليات البتروكيميائية .

(هـ) مختبر البوليمرات.

(و) مختبر التقنية الحيوية .

٥ـ يقوم المعهد بعملية التنسيق لنشاطات اللجنة الوطنية للصناعات البتروكيميائية التي شكلت بأمر سام عام ١٤٠٧ هـ برئاسة المدينة وعضوية ممثلين عن كل من وزارة المالية والإقتصاد الوطني، ووزارة البترول والثروة المعدنية ، ووزارة التخطيط، ووزارة الصناعة والكهرباء ، والشركة السعودية للصناعات الأساس (سابك) ، ووزارة التجارة ، وجامعة الملك عبدالعزيز ، وجامعة الملك سعود ، وجامعة الملك فيصل ،وجامعة الملك فهد للبترول والمعادن ، ومجلس الغرف التجارية والصناعية . وقد حدد الأمر السامي مهام اللجنة بـ « متابعة ما يستجد من تطورات تقنية في مجال الصناعات القائمة على البترول والغاز وإطلاع القطاع الخاص عليها ، وتعريف القطاع الخاص بفرص الإستثمار في مجال هذه الصناعات » . وقد ترجمت اللجنة هذه المهام إلى :ـ

(أ) إستمــرار الإطــلاع على التطــورات التقنية في الصناعـات البتروكيميائية وتنظيم إيصالها إلى القطاع الخاص.

(ب) القيـام بـدراسـات مـاقبل الجـدوى للصناعات البتروكيميائيـة وإطـلاع القطاع الخاص عليها وتحديثها كلما دعت الحاجة.

(جـ) الإطـلاع على الأوضاع القائمـة لقطاع صنـاعـة البتروكيميـائيـات وإستكشـاف المشاكل التقنيـة التي يواجههـا والمساعـدة في حلها.

وقد حددت آلية تنفيذ هذه المهام بإنشاء قواعد معلومات متعلقـة بتقنيات الصناعات البتروكيميـائية وقـواعـد معلـومات وطنيـة متعلقـة بـالصنـاعـات والمنتجـات البتروكيميـائيـة الوطنيـة، وإعـداد نـدوات متخصصة حـول مواضيع مختـارة متعلقة بتقنيـات وإقتصـاديـات صنـاعـات بتروكيميـائيـة مختـارة، وإجـراء عمليـات مسح ميداني للصنـاعات القـائمة لـلاطلاع على أوضاعها التقنية وإستكشاف مشاكلها والمساعدة على حلها. وقد قامت اللجنة فعلاً بعقـد نـدوة حـول إستخـدام المواد البـلاستيكية في صنـاعة التعبئـة والتغليف عام ١٤٠٩هـ وقد نشرت وقـائع الندوة في كتاب وزع على الجهـات المعنية، كما قـامت بإجـراء مسح ميـداني للصنـاعـات البتروكيميائية القائمة. وتقـوم اللجنة حالياً بإستحـداث المعلومات المتحصل عليهـا عن طـريق إعادة المسح الميـداني لإلقاء الضـوء على المشاكـل التقنية التي تـواجه الصنـاعـة الوطنية خلال الفترة السابقة.

٦ـ يقـوم المعهـد من خـلال اللجنـة الوطنية للصناعات البتروكيميـائية بالإعداد لتنفيذ دراسـات ما قبل الجدوى لصنـاعات بتروكيميـائيـة مختـارة، وستعلن هـذه الـدراسـات للقطـاع الخاص لإطـلاعـه على فرص الإستثمار في هذا المجال.

٧ـ يقـوم المعهـد إلى حـد كبـير بمهمـة مستشـار تقني للقطـاعـات الحكومية والخاصة المختلفة، شأنـه في ذلك شأن بقية معاهد المدينة، ومن الأنشطـة القائمة حالياً في هذا المجال ما يلي :ـ

(أ) يقوم المعهد بتنفيذ دراسة ميدانية عن المواد الكيميائيـة الخطرة بمـدينة الـرياض لصالح إدارة الدفـاع المدني بمنطقة الرياض تهدف إلى حصرالمواد الخطـرة التـي يتم تداولها وتخزينهـا وإستخدامهـا في مدينـة الـريـاض سـواء في المصـانع، أو في المستشفيـات، أو المؤسسـات العـامـة والبحثية بقصد تنظيـم إدارتها، وسيتلو هذا العمل ـ بإذن اللـه ـ إنشاء قاعـدة معلومات للسلامة خـاصة بالمواد الكيميائيـة الخطرة المتداولة.

(ب) قام المعهد بإعداد دراسة فنية متكاملة عن المواد المستخدمـة في الحروب الكيميائية ووسـائل الكشف عنهـا والـوقـايـة منهـا ومعـالجة أضرارها، ووسـائل تطهير المواقع والمعـدات، وطـرق تحضير بعض مـواد التطهير من مواد متـوفرة محلياً، بالإضـافة إلى أخطـار المواد الكيميائيـة خاصـة ما قـد يتسرب من غازات سامـة من المصانع أو ما قـد ينتج عن حـرائق المصـانع من غـازات سامـة، كما أن المدينة ممثلة بالمعهـد عضواً في اللجنـة العليـا للحمايـة من المخـاطـر الكيميائيـة والجرثوميـة والنوويـة التابعـة لوزارة الداخلية.

(جـ) يساهـم المعهد بصورة شبه منتظمة بدراسات تقنيـة في ندوات الأمن الصناعي، ويـوجـد ممثل للمعهـد بصـورة دائمـة في اللجنة العلمية لندوات الأمن الصناعي.

(د) يقـوم المعهـد بالتنسـيق مـع المديريـة العامـة للدفـاع المدني لإعداد دورة دراسيـة علميـة لمنسوبي الـدفاع المدني حـول المواد الكيميائيـة الخطرة، ويتـوقع أن يتم ذلك في العام القادم بإذن الله.

(هـ) يقـوم المعهد بالمشاركـة في تدريس مـادة «المواد الكيميائيـة مخاطـرها وطـرق الـوقـايـة منهـا» وذلك في بعض الدورات المتخصصة في مدينة تدريب الأمن العام.

(و) قـام المعـهـد بتنظـيم دورة دراسيـة علميـة لمنسـوبي مصلحـة الميـاه والصرف الصحي على تشغيل الأجهـزة التحليليـة الكيميـائيـة وجهاز قيـاس الطيف الـذري وجهاز الكروماتوجرافيا الغازية.

الخطط المستقبليــة

يقوم المعهـد بدراسـة بعض المشاريع في مجال البترول والصناعات البتروكيميـائية، ومن أهمها ما يلي :ـ

١ ـ التعاون الدولي مع كل من :ـ

(أ) استراليـا ممثلـة بـ CSIRO لإيجاد بدائل لمضـافات الجازولين بـدلاً من رباعي إيثيـل الـرصـاص وذلك لتحسـين رقـم أوكتانه، ومـن هـذه البدائـل ميثيـل ثالـثي بوتيل الإيثـر (MTBE).

(ب) إيطاليـا ممثلة بـ CNR وذلك لإنتاج الميثانول، كمادة أسـاس لبعض الصناعات البتروكيميائية في المملكة العربية السعودية، من الأكسدة الجزئية للميثان.

٢ ـ إبتعاث الشباب السعـودي للتدرب على المشاريع التعاونية التي تم الإتفاق عليها مع الـدول المذكـورة للعمـل على تهيئـة كـوادر وطنية مؤهلة.

٣ ـ تطـويـر بعـض أنـواع المحفـزات لإستخـدامهـا في عمليـات التنقيـة بالهيدروجين وذلك لنـزع المركبات الكبريتية من المشتقات النفطية.

٤ ـ تطـوير بعـض أنـواع المحفـزات لإستخدامها في عمليات ألكلة العطريات.

٥ ـ تطـوير بعض أنـواع عمليات البلمـرة بإستخـدام مركبـات بتروكيميائيـة وسطية لإنتاج بـوليمرات مشتركـة لإستخدامهـا في مجالات متعددة.

٦ ـ التعاون مع بعض الأساتـذة في جامعة الملك سعود لتطويـر مفاعلات لإنتاج بعض المركبات البتروكيميائية.

الصناعات البتروكيميائية

د. إبراهيم محمود النجار



تحتل الصناعات البتروكيميائية في عالمنا اليوم مكاناً مرموقاً نظراً للإستخدامات المتعددة لها، حيث أصبحت توفر العديد من المنتجات الضرورية كبديل رخيص للعديد من المنتجات الطبيعية، والتي كان الحصول عليها من مصادرها الطبيعية ممكنا ولكن بصعوبة مثل صناعة الألياف الصناعية والمطاط والأسمدة والأدوية ، بالإضافة الى صناعة المنظفات والمبيدات الحشرية وغيرها، وهي جميعا بدورها تسهم بشكل واضح في رفاهية الانسان .

ويمكن تعريف البتروكيميائيات بأنها المركبات الكيميائية التي يتم الحصول عليها من النفط أو الغاز الطبيعي أو المشتقة من المواد الهيدروكربونية المؤلفة للنفط والغاز الطبيعي والتي تستخدم في الصناعات الكيميائية، ويكمن نجاح الصناعات البتروكيميائية في اعتمادها على وفرة الغاز الطبيعي والنفط - المادة الخام - بنقاوة عالية وأسعار منخفضة .

نظراً لأهمية صناعة البتروكيميائيات سيتم - بإذن الله — تخصيص ثلاثة أجزاء من مجلة «**العلوم والتقنية**» لهذه الصناعة يتضمن الجزء الأول المعلومات الهامة والأساس عن صناعة البتروكيميائيات من حيث المصدر والمشتقات والتطبيقات الصناعية لها بصفة عامة ، ويشمل ذلك النفط والغاز المصاحب ، والغازات الطبعية ، والمواد الأساس في الصناعات البتروكيميائية العطرية (الحلقية) والأليفاتية (اللاحلقية) ، واستخدام المحفزات ، وأهم العمليات الهندسية في هذه الصناعة وأجهزة تحليل المواد البتروكيميائية بالاضافة الى لمحة عن الصناعات البتروكيميائية في المملكة .

أما الجزء الثاني فسوف يتضمن - بإذن الله - أهم المنتجات البتروكيميائية المشتقة من الميثان والإيثيلين والبروبلين والبوتادايئين والأيزوبرين والبنزين والتولوين والزايلينات .

أما الجزء الثالث سوف يتضمن - بإذن الله - أهم الصناعات القائمة على المنتجات البتروكيميائية ، مثل صناعة المطاط ، الأليـاف (الخيوط) الصناعية ، المنظفات ، المواد البلاستيكية ، صناعة النايلون ، المبيدات الحشرية ، صناعة المواد اللاصقة ، الأسفنج الصناعي ، الدهانات والأصبغة ، صناعة الأدوية ، كما سيتضمن تأثير صناعة البتروكيميائيات على البيئة .

مصادر البتروكيميائيات

يمكن تقسيم مصادر البتروكيميائيات حسب نوع الهيدروكربونات المستعملة إلى ثلاثة مصادر رئيسة هي :-

● الغاز الطبيعي

تعد الهيدروكربونات الناتجة من فرز وفصل مكونات الغاز الطبيعي المرافق للزيت الخام أو الغاز الطبيعي الحر الموجود في مكامن خاصة بعيداً عن الزيت مصدر رئيس للصناعات البتروكيميائية ، حيث

يوفر هـذا المصدر غاز الميثان الـلازم للعديد من الصنـاعات البتروكيميـائيـة ، يعد غـاز الميثـان المكـون الأسـاس للغـاز الطبيعي ، حيث تبلغ نسبتـه فيـه حـوالي ٩٠٪ . ومن أهم الصنـاعـات التي يستخدم فيهـا الغـاز الطبيعي النقي هـي صنـاعـة الأمـونيـا (النشـادر) والأسمـدة الأزوتيـة (النيتروجينيـة) ، ويمكن الاستفـادة من الغازات الأخرى المرافقـة مثل غاز الإيثان في صناعـة البلاستيك (بـولي إيثيلين) ، كذلك يستفـاد من كل مـن البروبـان والبـوتـان ، والبنتـان والكبريت في كثير من الصنـاعـات البتروكيميائية .

نواتج تقطير النفط الخام

يعد هذا المصدر العمـود الفقري للعديد من الصنـاعـات البتروكيميـائيـة ، و يمكن الحصـول عليـه من عمليـات تقطير النفط الخام التي تتم بعـدة طـرق منهـا التقطير الجـوي أو التقطـير تحـت ضغـط جـوي منخفـض أو تحـت ضغـط مرتفـع ، أو بالإستخـلاص بـوساطـة المذيبـات أو عمليـات الفصل الغشـائي أو عمليات التبلور . وتتضح أهمية هذا المصدر في عملية تحويل النفط الخام عـديم الفائدة ، إلى منتجـات هيـدروكـربـونيـة جـديـدة (قطفات) تحتوي على العـديد من المركبات ، وتختلف درجة غليانها بـاختلاف تكوينها ، هـذا بالاضـافة الى بعض الغـازات التي يتم فصلهـا والاستفـادة منهـا ، وتتمثـل نواتـج التقطـير هـذه في الجازولـين (مقطر ٤٠ – ١٨٠ْم) وكيروسـين (مقطر ١٨٠ – ٢٣٠ْ م) وسـولار (٢٣٠ – ٣٠٥ْم) وديـزل ثقيل (٣٠٥ – ٤٠٥ْ م) والمـازوت (٤٠٥ – ٥١٥ْم) ، ويعـد الكيروسـين أهم هذه النـواتج في الصناعات البتروكيميائيـة ، وهو لقيـم لعمليات تكسير لاحقـة أو قابل لعمليـات أخـرى بالتحـول الكيميائي .

المنتجات النفطية المحولة

يمثل هـذا المصدر المركبـات الكيميائيـة النـاتجة عن التحـولات الكيميـائيـة لبعض نـواتج تقطير النفط الخام لعـدم توفـر مثل هـذه المركبـات أو لقلة وجـودهـا في نـواتج التقطير الأسـاس ، كما أن هـذه المركبـات الجديدة أسـاس للعديد مـن الصنـاعات البتروكيميـائيـة ، فعلى سبيل المثـال يتم الحصـول على المركبـات غير المشبعـة (الأوليفينات) والعطريـات بعمليات التكسير بأنـواعـه ،و البلمـرة وغيرهـا من عمليـات كيميـائية أخـرى ، كما أن الهدف الأسـاس للعـديد من العمليـات الكيميـائيـة السالفـة الـذكر الحصـول على منتجات نفطيـة ذات جودة عـالية ، فالنفثا مثـلا يتم تحويلها إلى جازولين ذو رقم أوكتيني مـرتفع ، أما زيت الوقـود فيعطـي منتجـات خفيفـة ذات جودة مـرتفعة منهـا البنزيـن . إلا أن هـذه العمليات الكيميـائية ينتـج عنهـا بعض الهيـدروكـربـونات الخفيفـة (الغـازيـة) والتـي تمثـل المصـدر الأول للصناعـات البتروكيميائية .

إضـافـة الى المصـادر المذكـورة هنـاك مصادر أخرى متعددة ، تعتمد على المصادر الأساس التي سبق ذكرها ، وعلى نوع المنتج البتروكيميائي المطلوب .

المنتجات البتروكيميائية

تنقسم المنتجـات البتروكيميـائيـة إلى مجمـوعتين رئيستين تبعـاً لطبيعـة المادة الأوليـة الـداخلـة في عمليـة التصنيع وهما : **المنتجات العضـوية** وتتكون أسـاسا من عنصري الكربـون والهيدروجين بالاضـافة إلـى عناصـر أخـرى مثـل الأكسجـين ومن أمثلتهـا الكحـول الميثيلي (CH_3OH) والأسيتـون ($(CH_3)_2(CO)$) ، **والمنتجـات غير العضويـة** وهي لاتحتـوي على عنصر الكربون مثل غاز النشادر (NH_3) ، حامض الكبريتيك (H_2SO_4) والكبريت الصلب .

تُنتج المنتجـات غير العضويـة ثـانويـاً بـالقـرب من مصـانـع تكـريـر النفط الخام لتـوفر المواد الأوليـة لها ، كما ان لها أهميـة كبيرة في العـديـد من الصنـاعـات البتروكيميـائية ، فعلى سبيـل المثال يستفـاد من الأمـونيـا في الحصـول على الأسمـدة الأزوتية .

تتخلل عمليات الإنتاج السـابقة عمليات كيميائية مختلفـة ، فعلى سبيل المثال تتحول الهيدروكربـونات النفطية إلى مواد أوليـة قد تكـون ذات فـائدة ومنتج نهائي أو يمكن اعتبـارهـا مادة أوليـة وبـدورهـا يمكن أن تكون العمود الفقري للعديد من الصناعات، أو بـاعتبارهـا مصـدر أساس لانتـاج المواد الـوسطية أو النهـائيـة الـلازمة لصنـاعـة البتروكيميائيات .

تعد المنتجـات الهيـدروكـربونيـة العمود الفقري للعديد من الصناعات البتروكيميائية التي أصبحت متعـددة نظـراً لاختـلاف تركيبها وأوزانها وتشابكهـا وإحتوائها على عناصـر أخـرى مثل الأكسجين والكبريت والنيتروجين ، والتي يمكـن تصنيفهـا إلى مجمـوعـات حسـب صفـاتها الطبعيـة والكيميائيـة ، ونظراً لامكـانيات تحول المواد الهيدروكـربونية وبطـرق كيميائيـة سهلة ، مثل : عمليـات التكسير بأنـواعهـا والألكلـة والبلمرة والتكثيف وإعـادة التشكيل والنزع العنصري وبدءاً بهذا المنبع النفطـي ، متعدد التركيب أصبح بالامكان الحصول على آلاف المركبـات الهيـدروكـربـونيـة التي يمكن أن تكـون مـواد أولية أو وسطيـة أو نهائيـة في الصناعـات البتروكيميائيـة ، ونظراً لأهميـة هـذه المنتجـات فسـوف نتطـرق لأهم استخـدامـاتها كمـواد أسـاس لصنـاعـة البتروكيميائيات وذلك كما يلي:ـ

الغاز الطبيعي

يستخـدم الغـاز الطبيعي لانتـاج الهيـدروجين والكـربـون وتحضير غـاز الإصطنـاع ، ويمكن الحصـول من المكـون الرئيس للغاز الطبيعي (الميثان) على العديد من المركبات الهيـدروكربونيـة المفيدة وذلك عن طـريق عـدة تفـاعلات منهـا الأكسـدة الكـاملـة والجزئيـة ، والكلـورة ، والمعـالجة

الحرارية ، ونزع الهيدروجين.

غاز التكرير

تستخدم الغازات البترولية الناتجة عن عمليات التكرير المختلفة لإنتاج غازات مختلفة ، وتتميز بأنها غازات هيدروكربونية غير مشبعة وتحتوي على ذرتين الى أربع ذرات كربون مثل الإيثيلين والبروبلين والبوتلين والبوتادايئين بالاضافة إلى شبيهاتها المشبعة ، شكل (١). ويعد غاز الإيثيلين أكثر استخداماً في وقتنا الحاضر حيث يدخل في إنتاج عشرات المركبات البتروكيميائية الوسطية والنهائية .

وتستخدم غازات التكرير كمصدر رئيس لإنتاج بتروكيميائيات متنوعة ، كما تستخدم الهيدروكربونات غير المشبعة والتي يتم فصلها من غازات التكرير في تحضير الجليسرين ، المطاط الصناعي ، البلاستيك ، المنظفات الصناعية والعديد من المذيبات العضوية وذلك بالاضافة إلى إنتاج الجازولين المصنَّع من خلال عمليات الألكلة الاليفاتية ، شكل (٢) .

الغاز المسيل

يتكون الغاز المسيّل من غازي البروبان والبوتان ومشتقاتهما غير المشبعة، وقد سمي بهذا الاسم نظراً لسهولة تحوله إلى سائل تحت ضغط عال وحرارة منخفضة ، ويمكن الاستفادة منه واستخدامه كمصدر لانتاج البتروكيميائيات بفصل مكوناته بالتجزئة العالية أو بالتقطير الاستخلاصي . ويوضح شكل (٢) أهم مصادر إنتاج الغازات النفطية ومكوناتها وأهم إستخداماتها لإنتاج النهايات البتروكيميائية .



● شكل (١) أهم المنتجات القائمة أساساً على الغازات النفطية بمختلف أنواعها .

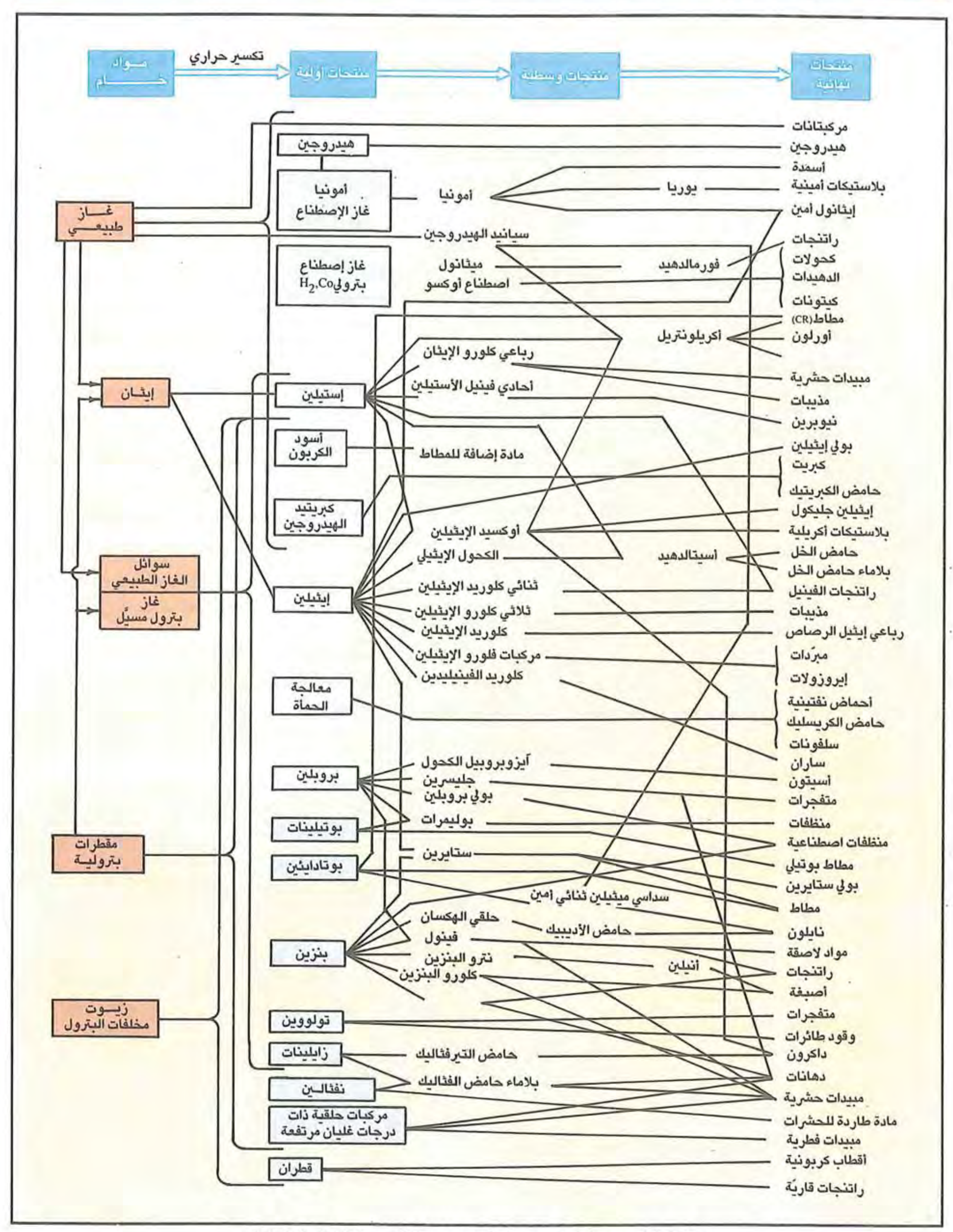
المقطرات الخفيفة

تشمل المقطرات الخفيفة الجازولين والنفثا ، ويعد الجازولين أهمها (مدى درجة غليانه من ٤٠ إلى ٢٠٥ °م) ، وهو عبارة عن خليط من الهيدروكربونات التي تحتوي على ٥ إلى ١٠ ذرات كربون ، وتشمل مواد هيدروكربونية مشبعة مستقيمة ومتفرعة وحلقية ، ومواد هيدروكربونية غير مشبعة مثل الأوليفينات والعطريات ، وقد يصل عدد الهيدروكربونات التي يتم فصلها من الجازولين إلى ٥٠٠ مركب، ويمكن الحصول على الجازولين من النفط بعدة طرق منها عمليات التكسير الحراري والتكسير الحفزي والتكسير المهدرج والتكسير البخاري ، كما يمكن الحصول عليه من عمليات بناء الهيدروكربونات للغازات المسالة والتي تشمل عمليات الألكلة والبلمرة لجزيئين أو أكثر بوجود عوامل مساعدة .

تأتي النفثا بعد الجازولين من حيث أهميتها في المقطرات الخفيفة ، وهي مقطر يتراوح مدى درجة غليانه بين ٦٠ إلى ٢٤٠°م، حسب ظروف الإنتاج ، وتستخدم مركبات النفثا بعد تجزئتها كمذيبات عضوية وذلك بعد إزالة المحتوى الكبريتي بتفاعلها مع الهيدروجين ووجود محفزات مختارة . كما تعد النفثا مصدر أساس للهيدروكربونات العطرية (البنزين ، التولووين ، والزايلينات) التي يتم فصلها بطريقة المعالجة بالمذيبات. وتعد أجزاء البنزين والتولووين والزايلينات من أهم المنتجات النفطية الاساس للعديد من الصناعات البتروكيميائية الوسطية والنهائية الهامة مثل صناعة المطاط والطلاء والستايرين والأنسجة الصناعية والبلاستيك وغيرها .

المقطرات الوسطى

تعرف المقطرات الوسطى بأنها المقطرات



● شكل (٢) رسم تخطيطي لإستنباط البتروكيميائيات من المنتجات البترولية .

البترولية التي يتراوح مدى غليانها من ١٧٥°م إلى ٤٠٠°م . وتتراوح عدد ذرات الكربون في المقطرات الوسطى بين عشرة إلى عشرين ذرة كربون ، ومن أهم هذه المقطرات الكيروسين ووقود النفثا وزيت التدفئة والمقطرات الشمعية الخفيفة .

تعد المقطرات الوسطى مصدراً إضافيا للمركبات الهيدروكربونية ، فعلى سبيل المثال فإن الكيروسين ، يشتمل على ١٠ إلى ١٨ذرة كربون ويتكون من البرافينات المستقيمة والمتفرعة ، كما تتواجد فيه البرافينات وحيدة الحلقة المحتوية على مشتقات الهكسان الحلقي الألكيلية ، وكذلك البرافينات ثنائية الحلقة ومشتقاتها الألكيلية ، بالاضافة الى الهيدروكربونات العطرية مثل الكيل البنزين والنفثالين ومشتقاتهما الالكيلية ، ويمكن الاستفادة من جميع محتويات الكيروسين بعد معالجة المقطرات الوسطى بعمليات التكسير أو التقطير أو غيرها من العمليات المعروفة .

المقطرات الثقيلة والمخلفات النفطية

تعد المقطرات الثقيلة والمخلفات النفطية مصدر آخر للمركبات الهيدروكربونية ، التي يزيد عدد ذرات الكربون فيها عن ٢٠ ذرة ، وعند إخضاع هذه المركبات الى عمليات كيميائية مختلفة أهمها عمليات التكسير يمكن الحصول منها على مركبات مختلفة يستفاد منها في الصناعة البتروكيميائية إلا أن استعمالها قليل نظرا للتكلفة الكبيرة لعمليات التكسير المستخدمة فيها .

التطبيقات الصناعية

يتضح من السابق أن الغاز الطبيعي والنفط ومشتقاته على اختلاف أنواعها متمثلة في الغازات والغازات المسالة والمقطرات الخفيفة والمتوسطة والثقيلة والمخلفات النفطية تعد المصدر الأساس لصناعة البتروكيميائيات والتي يمكن تقسيمها إلى ثلاث مجموعات تبعاً لإستخداماتها ، شكل (٢) ، وذلك كما يلي :-

مواد بتروكيميائية أولية

هي بتروكيميائيات يمكن الحصول عليها من المنتجات النفطية مباشرة أو عن طريق عملية تصنيعية واحدة ،ومن هذه المواد يعد غاز الاصطناع (التشييد) المنتج البتروكيميائي الأولي للغاز الطبيعي . وهو أيضاً يمكن أن يكون مادة أولية لإنتاج الميثانول الذي بدوره يعد المادة الأولية لإنتاج الفورمالدهيد ، كذلك يمكن إعتبار مادة الفورمالدهيد مادة أولية لصناعة الراتنجات (Resines) ، أما الراتنجات مثل الفينول فورمالدهيد واليوريا فورمالدهيد . وغيرها فإنها تعد منتجات بتروكيميائية نهائية .

ويمكن القول هنا وبعبارة أصح أن الغاز الطبيعي هو في الحقيقة المادة الأولية لجميع هذه البتروكيميائيات والتي يمكن اعتبارها ضمن المجموعة الثانية أي مواد وسطية بينما تعد الراتنجات البتروكيميائيات النهائية ، أي أن هناك سلسلة من البتروكيميائيات يمكن انتاج احداها من الأخرى ، بالاضافة الى أن كل من هذه البتروكيميائيات الوسطية تستعمل أيضا بتروكيميائيات نهائية ، فعلى سبيل المثال ، يستعمل الميثانول حديثا كوقود للسيارات ، بينما يعد الفورمالدهيد مادة نهائية عند استخدامه في حفظ الأنسجة الحيوانية .

بتروكيميائيات وسطية

يمكن الحصول على البتروكيميائيات الوسطية من المواد البتروكيميائية الأولية بعملية واحدة أو أكثر من عمليات التصنيع، ومن أمثلة البتروكيميائيات الوسطية الكحولات والألدهيدات ، والستايرين والكيلات البنزين وحامض الفثاليك والهيدروكربونات المكلورة والمفلورة .

منتجات بتروكيميائية نهائية

هي مركبات مصنعة من المواد البتروكيميائية الأولية والوسطية بعدة تفاعلات متتابعة ، ومن أمثلة المنتجات المواد البلاستيكية والخيوط الصناعية ومذيبات التنظيف الجاف والدهانات والكيميائيات الصناعية والمواد اللاصقة والمطاط الصناعي والراتنجات والبوليميرات عالية الكثافة والمبيدات الحشرية والأسمدة والكبريت ومشتقاته والأدوية.



● مصنع ينبت للصناعات البتروكيميائية «سابك» .



النفط في الصناعات البتروكيميائية

د . جمال خالد الرفاعي

حققت الصناعة البتروكيميائية الأولية قفزة هائلة ، بسبب توفر النفط بكميات كبيرة. فاصبحت عمليات الصناعات البتروكيميائية تتم في مصانع ذات طاقة إنتاجية مرتفعة تتراوح بين ٢٠,٠٠٠ إلى ٦٥١,٠٠٠ طن سنويا . وهذه المصانع تستخدم معظم موادها الأساس من منتجات تكرير النفط ، حتى أن ما يزيد عن ٩٥٪ من الصناعة الكيميائية العضوية اليوم تعد ذات منشأ نفطي ومن الغاز الطبيعي. وتعد النفثا والمازوت وغازات التكسير المحفز الناتجة عن تكرير النفط هي الأكثر أهمية كمواد أولية لإنتاج المواد البتروكيميائية .

كما يشكل النفط مصدرًا أساساً للإيثيلين ومشتقاته والبروبيلين ومشتقاته وللمواد الهيدروكربونية المكونة من أربع ذرات كربون (C_4) ومشتقاتها ، ولمشتقات غاز التصنيع ولمركبات عطرية.

تركيب النفط

يشكل النفط الخام بشكل رئيس مزيجاً شديد التعقيد لعدد كبير من المركبات الهيدروكربونية. وقد تم فصل ما يزيد عن ١٥٠ مركباً من هذه المركبات. وهي تتكون من البرافينات بأنواعها النظامية والمتفرعة والحلقية ، ومن نسب قليلة من المركبات العطرية. وتختلف نسب هذه المركبات في المادة النفطية تبعا لنوع النفط. فالخامات النفطية التي يغلب في تكوينها مركبات ذات أوزان جزيئية منخفضة تسمى خامات نفطية خفيفة ، أما تلك التي يغلب في تكوينها المركبات ذات الأوزان الجزيئية المرتفعة فتسمى خامات نفطية ثقيلة .

تتميز المكونات النفطية المكونة من ذرة إلى أربع ذرات كربون (C_1 إلى C_4) بأنها غازية تحت الظروف العادية من الضغط ودرجة الحرارة ، أما التي تحتوي على تسع عشرة ذرة كربون فأكثر فإنها صلبة ، بينما تقع المكونات السائلة بين خمس إلى ثمان عشرة ذرة كربون ، وهي تشكل نسبة كبيرة من مكونات النفط. عليه يمكن القول أن النفط عبارة عن مزيج سائل يحتوي على مركبات غازية وصلبة ذائبة فيه.

تحتوي الأجزاء النفطية ذات درجة الغليان المرتفعة على مركبات هيدروكربونية يصعب تصنيفها مع أي من المجموعات السابقة الذكر تسمى بالمركبات الهيدروكربونية المعقدة لاحتواء جزيئاتها على سلاسل برافينية وحلقات عطرية ونفثينية في آن واحد ، ومن أمثلة هذه المركبات : ١-حلقي-بنتيل-٣-فينيل الأوكتان .

وتعد المركبات الهيدروكربونية المعقدة المكونات الرئيسة لأجزاء زيوت التزييت وبواقي عملية التقطير .

بالإضافة إلى ما تم ذكره يحتوي النفط الخام أيضا على كميات قليلة من الشوائب عبارة عن مركبات كبريتية ونيتروجينية وأكسجينية ومعدنية مثل الفناديوم والنيكل.

تصنيف النفط وأجزاؤه

تنبع أهمية تصنيف النفط من تعدد مجالات استخدامه الصناعية حسب مصنفاته لتنوع مركباته الهيدروكربونية. تتكون المركبات الهيدروكربونية المكونة للنفط من مجموعة واسعة من المركبات أبسطها غاز الميثان (CH_4) وأعلاها جزيئات الاسفلتينات التي يمكن أن يزيد وزنها الجزيئي عن (١٠,٠٠٠) . اضافة إلى ذلك فإن كثيراً من المكونات النفطية لها عدة متماكبات وعليه فإنه يصعب تحديد التركيب الدقيق لمزيج النفط بسبب العدد الكبير من المركبات التي يحتويها . وبصورة عامة تتألف مكونات النفط الخام التي تغلي حتى درجة ٢٠٠° م من كميات متفاوتة من البرافينات النظامية والمتفرعة ، و البرافينات والعطريات أحادية الحلقة . أما بالنسبة للأجزاء النفطية التي تزيد درجات غليانها عن ٢٠٠°م فقد تم التعرف بها فقط على بعض البارافينات النظامية والعطريات المتكثفة والنفثينات العطرية ، جدول (١) .

ويصنف النفط الخام حسب طريقة مكتب المناجم الأمريكي بتقطير العينة النفطية وأخذ الجزءين الناتجين في حالتين مختلفتين من ظروف درجة الحرارة والضغط ، ويطلق على المقطر الناتج في كل حالة إسم الجزء الدال وذلك كما يلي :-

- الجزء الدال الأول ويتم الحصول عليه عند ضغط ٧٦٠ مم زئبقي (واحد ضغط جوي) ، و درجة حرارة بين ٢٥٠ ـ ٢٧٥° م .
- الجزء الدال الثاني ويتم الحصول عليه عند ضغط ٤٠ مم زئبقي ، ودرجة حرارة بين ٢٧٥ ـ ٣٠٠° م .

تقاس كثافة كل جزء من هذه الأجزاء ويصنف النفط تبعا لكثافة أجزائه الدالة بعد مقارنته بجدول الكثافات القياسية ، جدول (٢) وتصنف على ضوئها الخامات .

وبصورة عامة يعطي النفط الخام بارافيني القاعدة أنواعا جيدة من وقود المصابيح وزيت الغاز وزيوت التزييت . أما النفط الخام نفثيني القاعدة فيعطي أنواعا جيدة من الجازولين والإسفلت ، وأنواعا من زيوت التزييت .

تحليل النفط ومنتجاته

بـدأت عمليـات تحليل النفط منـذ عهـود المصريين القـدماء ، وذلك بـوسـاطـة التقطير . وقد تطورت طرق التحليل في عصرنا هذا حتى ظهـــرت في الخمسينيـــات طـــريقـــة الكروماتـوجـــرافيـــا الغازيـــــة (Gas chromatography) وغيرها من الطرق الأخرى ويمكننـا حاليا التعرف على نـوعية النفط من خلال التحاليل القياسية الآتية :-

● منحنى الغليان

يعد منحنى الغليان (Boiling curve) من أهم القيـاسات المستخـدمـة لـوصف نوعيـة النفط . ومنحنى الغليـان هـــو الخط البيـاني الذي يظهـر العلاقـة بين حجم مقطرات النفط الخام بـدلالـة درجـــات الحرارة ، وذلك عنـد تقطيره . ويعطي هـذا المنحنى فكرة أوليـة عن تـركيب النفط ونسب مختلف نـواتج التقطير المتوقعة (من الجازولين حتى المازوت) .

ويتم تعيين منحنى الغليان بطرق مختلفة منها طـريقة انجلـر (Engler) التي تعتمد على تقطير النفـــط الخام تحت الضغـــط الجوي وحتى درجة ٣٥٠°م ، ويعطـى منحنى الغليان النـــاتج بهذه الطـريقـــة فكـــرة عن حجم الجازولين والكيروسين والمازوت في النفـــط . وهناك طريقـة منحنى نقطة الغليان الحقيقي التي يبـدأ فيهـا منحنـى الغليـان من درجـة الصفر المئـوي حيث يغلي البوتـان. بينما يبدأ منحـــنى انجلـــر في الدرجـــة ٣٧°م . ويبين شكل (١) منحنى الغليان الحقيقي لأحد أنواع النفط الخام مع رسم جـانبـي يـوضح أنـواع الأجـــزاء المقطـرة ونسبتهـــا في النفط الخام. ويمكن معرفة شدة الفصل في برج التقطير من خلال منحنيات الغليان لـلأجزاء النفطية. فلو حـددنـا على هـذه المنحنيـات النقـاط ٥٪ من الجزء الثقيل و ٩٥٪ من الجزء الأخف الـــذي يليه مبـاشرة ، نلاحظ أن هنـاك تداخـلاً ينتج عـــن رداءة في عمليـــة الفصـــل (تعبر عنهـا المسافة أ) ، أو أن هنـاك فجوة غليان تنتج عن فصل جيد لـلأجزاء (تعبر عنها المســافة ب)، شكل (٢) .

● محتوى الكبريت

يعـد وجود الكبريـت في المنتجات النفطيـة أمر غير مـرغوب فيه ، بسبب رائحتـه الكريهة وخصـــائص التـآكل التي تميـزه. ويتم تعيين كميـة الكبريت الموجـودة في العينة النفطيـة أو المنتج النفطي بطرق مختلفة تبعـاً لنوع العينة منها ما يلي :-

* طـــريقـة القنبلـــة (Bomb Method) : وتطبق على أي منتج نفطـي قليل التطـــايـــر (بحيث يمكن وزن العينة بدقة في حامل العينة المفتـوح). وتعتمد هـذه الطـريقة على أكســدة العينة النفطية بحرقهـا في وعاء قنبلي حاو على غـــاز الأكسجين المضغـــوط. ويتم قيـــاس الكبريت الموجود في العينة بـالوزن بعد تحويل الكبريت إلى كبريتات الباريوم. وتستخدم هذه الطريقة عنـدما لا تقل نسبة الكبريت في النفط عن ١,٠٪ وزناً .

المركبات / الأجزاء	نظامي وآيزو البرافينات	أحادي وثنائي حلقي البرافينات	متعدد حلقي البرافينات	أحادي العطريات	ثنائي العطريات	متعدد العطريات
غازات (كربون)	+	-	-	-	-	-
جازولين (٣٥ ـ ١٨٠°م) *	+	+	-	+	-	-
كيروسين (١٨٠ ـ ٢٣٠°م) *	+	+	+	+	+	-
مازوت (٢٣٠ ـ ٣٥٠°م) *	+	+	+	+	+	-
زيوت تزييت خفيفة (٣٠٥ ـ ٤٠٥°م) *	+	+	+	+	+	+
زيوت تزييت خفيفة (٤٠٥ ـ ٥١٥°م) *	+	+	+	+	+	+

* مدى درجات الغليان .

● جدول (١) مجموعات المركبات الهيدروكربونية في الأجزاء النفطية .

الصنـف	كثافة الجزء الدال الأول عند ١٥°م (غ / مل)	كثافة الجزء الدال الثاني عند ١٥°م (غ / مل)
برافيني القاعدة	٠,٨٢٥١ أو أقل	٠,٨٧٦٢ أو أقل
برافيني القاعدة مختلط	٠,٨٢٥١ أو أقل	٠,٩٣٤٠ ـ ٠,٨٧٦٢
برافيني القاعدة ـ نفثيني القاعدة	٠,٨٢٥١ أو أقل	٠,٩٣٤٠ أو أكثر
مختلط القاعدة	٠,٨٢٥١ ـ ٠,٨٦٠٢	٠,٩٣٤٠ ـ ٠,٨٧٦٢
مختلط القاعدة ـ برافيني القاعدة	٠,٨٢٥١ ـ ٠,٨٦٠٢	٠,٨٧٦٣ أو أقل
مختلط القاعدة ـ نفثيني القاعدة	٠,٨٢٥١ ـ ٠,٨٦٠٢	٠,٩٣٤٠ أو أكثر
نفثيني القاعدة	٠,٨٦٠٢ أو أكثر	٠,٩٣٤٠ أو أكثر
نفثيني القاعدة ـ برافيني القاعدة	٠,٨٦٠٢ أو أكثر	٠,٨٧٦٢ أو أقل
نفثيني القاعدة ـ مختلط القاعدة	٠,٨٦٠٢ أو أكثر	٠,٩٣٤٠ ـ ٠,٨٧٦٢

● جدول (٢) تصنيف النفط تبعا لكثافة الأجزاء الدالة .

* طريقة الإحتراق الدورقي (Flask Combustion Method) : وتستخدم عندما تزيد كمية الكبريت الموجودة في النفط عن ٠,٢ ٪، وتتلخص الطريقة في امتصاص العينة النفطية بوساطة قرص مغلف بقصاصة من ورق الترشيح، ثم تحرق بسرعة وبشكل تام في دورق مغلق مملوء بالأكسجين تحت الضغط الجوي العادي. يتم امتصاص نواتج الحرق بوساطة محلول الماء الأكسجيني (H_2O_2)، وتحدد كمية حامض الكبريت بمعايرته مع محلول فوق كلورات الباريوم.

* طريقة وكبولد (Wickbold Oxy-hydrogen) : وهي تصلح بصورة خاصة عندما تقل نسبة الكبريت عن ٠,٠٠٣ ٪، وتتلخص هذه الطريقة في إذابة العينة في مذيب مناسب و حرقها بسرعة في حارق (Burner). ثم تؤخذ نواتج الحرق بوساطة محلول محدد من ماء الأكسجين حيث يتم معرفة نسبة الكبريت من معايرة الكبريتات في هذا المحلول.

● محتوى الماء والملح

تعد المياه والأملاح الذائبة فيها من الشوائب غير المرغوبة في النفط لأنها تتسبب في تآكل ابراج التقطير وأنابيب ومعدات حمل النفط. ويمكن تحديد محتوى الماء في العينة النفطية بطريقتين هما :-

● شكل (١) منحنى الغليان الحقيقي لأحد انواع النفط الخام.

* طريقة كارل فيشر (Karl Fisher) : ويتم تعيين محتوى الماء في هذه الطريقة عندما يتواجد في العينة نسبة ٠,٠٢ ٪ إلى ٢ ٪ من النفط الخام، بشرط أن يحتوي الأخير على كميات من الكبريت تقل عن ٥٠٠ جزء من مليون على شكل مركبات أو كبريتيد أو كلاهما. يحضر مزيج متجانس للعينة النفطية في مذيب، وباستخدام كاشف كارل فيشر تتم معايرة هذا المزيج بإستخدام مقياس فرق الجهد الكهربائي.

* طريقة التقطير : وتعتمد على تسخين العينة في دورق ارتداد باستخدام مذيب لا يمتزج مع الماء المرافق للعينة لكنه يتقطر معه في نفس الوقت. ويتم فصل الماء عن المذيب باستخدام محبس (Trap) حيث يهبط الماء إلى القسم المدرج من المحبس، ويعاد المذيب لدورق التقطير.

● شكل (٢) منحنيات غليان لأجزاء نفطية.

ويتعين المحتوى الكلي للأملاح في النفط الخام بطريقة الناقلية (Conductivity Method) وذلك ضمن مجال ٠,٠٠٠٥ - ٠,٠٠٣ ٪ وزناً يعبر عنها بكلوريد الصوديوم. وتجرى هذه الطريقة لإذابة النفط الخام في مذيب قطبي، ثم قياس ناقلية المحلول بإستخدام جسر قياس الناقلية. ويتم الحصول على محتوى الأملاح بالإستعانة بمنحنى المعايرة (Calibration Curve) الذي يمثل الناقلية المأخوذة لمحاليل قياسية ملحية.

● تعيين الباقي الكربوني

وهو فحص هام من أجل زيوت التزييت ووقود الديزل وعمليات التكسير. وتوجد عدة طرق تعتمد على أخذ العينة وتقطيرها ومعرفة النسبة الوزنية للكربون المتبقى، ومن هذه الطرق ما يلي:-

* طريقة كونرادسون (Conradson Method) : ويتم فيها أخذ عينة موزونة من المادة النفطية، ووضعها في بوتقة حيث تُعَرض لعملية تقطير إتلافي مما يجعل المتبقي يعاني من تفاعلات تكسير وتفحيم خلال فترة التسخين الشديد. تُبرد البوتقة الحاوية على المتبقي الحاوي على الفحم في مجفف ثم توزن، ويتم حساب المتخلف الباقي كنسبة مئوية من العينة الأصلية.

* طريقة رامسبوتوم (Ramsbottom Method) : ويتم فيها وزن العينة داخل حبابة زجاجية (Glass Bulb) خاصة ذات فتحة شعرية، ثم وضعها في فرن معدني بدرجة حرارة مقدارها ٥٥٠ °م تقريباً. تؤدي هذه الحرارة إلى تبخر كل المواد الطيَّارة الموجودة في العينة إلى خارج الحبابة، بينما يتعرض المتبقي إلى تفاعلات تكسير وتفحيم. بعد انتهاء فترة التسخين المحددة بدقة، تُبرد الحبابة في مجفف ثم توزن ويحسب المتبقي كنسبة مئوية من العينة الأصلية.

● نقطة الوميض

وهي أقل درجة حرارة تجعل تركيز بخار العينة النفطية في الهواء يبلغ الحد الأدنى للإنفجار إذا قرب منه لهب. ويمكن تعيين نقطة الوميض (Flash Point) بإحدى الطرق التالية :-

* طريقة مارتنز - بنسكي المغلقة : Closed Flash Point Pensky-Martens Method وتستخدم لزيوت الوقود وزيوت التزليق والمواد الصلبة المعلقة وللسوائل التي تميل

لتشكيل رقاقة (Film) سطحية تحت شروط الإختبار ولسوائل أخرى وتتم هذه الطريقة بتسخين العينة ببطء وبمعدل ثابت مع التحريك المستمر. يدخل لهب صغير مباشر داخل بوتقة الإختبار بحيث يبقى على مسافات منتظمة، مع التوقف الآني للتحريك. وتقاس أقل درجة حرارة للعينة تجعل البخار الموجود فوقها يشتعل بتأثير اللهب.

* طريقة مارتنز - بنسكي المفتوحة Open Flash Point Pensky - Martens Method :
وتختلف عن الطريقة السابقة في استبدال غطاء البوتقة بشبك يسمح بدخول الهواء. وعليه يعتمد اختبار نقطة الوميض على تسخين العينة النفطية في وعاء مفتوح أحياناً أو مغلق. ويتم التسخين بمعدل ١٠ درجات فهرنهيت/دقيقة في حالة اختبار الزيت الثقيل، و ٨ درجات فهرنهيت/دقيقة في حالة الزيوت الخفيفة، بطريقة البوتقة المغلقة. يستمر التسخين حتى تتبخر كمية كافية من المادة الطيارة بحيث تشتعل أو تنفجر هذه الأبخرة عند دخول لهب الإختبار. وبمجرد حدوث هذا الإنفجار الخفيف تؤخذ درجة حرارة المنتج بإعتبارها نقطة الوميض.

وبصورة عامة، يهدف استخدام نقطة الوميض (ونقطة الإحتراق) للإشارة إلى درجات الحرارة التي يمكن التعامل ضمنها مع منتج نفطي بعيداً عن خطر الإحتراق. كما تعطي نقطة الوميض فكرة عن الكمية النسبية للزيت منخفض درجة الغليان الموجود في عينة هيدروكربونية.

● نقطة الإحتراق

هي درجة الحرارة التي تنبعث عندها أبخرة عينة نفطية، بسرعة كافية لجعل عملية الإحتراق مستمرة، ولا يتم ذلك إلا بالحصول على لهب ثابت مع التسخين المستمر للمنتج النفطي. ويتم تعيين نقطة الإحتراق (Fire Point) للمنتجات النفطية بإستخدام طريقة مارتنز-بنسكي المفتوحة.

● عدد البروم وعدد اليود

يعطي عدد البروم واليود (Bromine & Iodine Value) فكرة عن نسبة المركبات غير المشبعة الموجودة في العينة النفطية. ويحسب عدد البروم على أساس جرام هالوجين لكل ١٠٠ جرام من العينة النفطية عندما تتفاعل معها تحت شروط معينة. وتتم هذه العملية بطريقة المعايرة بإستخدام كاشف لوني. ولا يعبر عدد البروم بالضرورة عن القيمة الحقيقية لعدم التشبع في العينة لأنه توجد مركبات كبريتية وبعض المركبات الهيدروكربونية متعددة الحلقات العطرية يمكنها أن تتفاعل مع البروم.

أما عدد اليود فيجري تعيينه بإضافة كمية معينة من محلول اليود إلى كمية معينة من العينة النفطية بحيث يتفاعل جزء من اليود مع المواد غير المشبعة في العينة. ويتم حساب الكمية غير المتفاعلة (المتبقية) من اليود بإستخدام محلول نظامي من ثيوكبريتات الصوديوم ($Na_2S_2O_3$)، مع استخدام محلول النشاء ككاشف. وبذلك تحسب كمية اليود المتفاعلة المكافئة للمواد غير المشبعة في العينة.

● عدد التعادل و التصبن والإستر

يتم بوساطة عدد التعادل (Neutralization Number) والتصبن (Sponification Number) والإستر (Ester Number). تحديد نسبة الأحماض المعدنية الحرة والأحماض العضوية الحرة والأحماض المرتبطة على شكل إسترات. يعرف عدد التعادل (Neutralization Number) بعدد ميليجرامات هيدروكسيدالبوتاسيوم (KOH) اللازم لتعديل الأحماض الحرة الموجودة في جرام واحد من العينة النفطية.

أما عدد التصبن (Sponification Number) فهو عدد ميليجرامات هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لتعديل الأحماض الحرة ولتصبن الاستر الموجود في جرام واحد من العينة النفطية. ومما سبق نستنتج أن عدد الإستر هو عبارة عن الفرق بين عدد التصبن وعدد التعادل.

● نقطة التغيُّم والأنصباب

يطلق على درجة الحرارة التي تتعكر عندها عينة نفطية لدى تبريدها ببطء ودون تحريك بنقطة التغيُّم (Cloud Point). ففي هذه الدرجة يبدأ شمع البرافين مع مواد أخرى، موجودة في المادة النفطية، بالتبلور والإنفصال عن الزيت خلال عملية التبريد.

وتعرف نقطة الإنصباب (Pour Point) بأنها درجة الحرارة التي تتوقف عندها المادة النفطية عن السيلان عند تبريدها ببطء. وتعطي هذه الإختبارات فكرة عن كمية شمع البرافين الموجودة في المنتجات النفطية.

● الرمـــاد

الرماد (Ashes) هو الناتج اللاعضوي المتبقي من المنتج النفطي بعد ترميده بإشعاله عند درجة حرارة ٦٥٠°م. وتتم هذه العملية بتكليس المنتج النفطي بتحميصه في بوتقة تمنع منها الأبخرة من الإحتراق، ثم يرمد الباقي الكربوني بإستخدام لهب حار يهدف إلى حرق الكربون. وبعد تبريد وتجفيف المادة المتبقية، يحصل على منتج يحتوي على مكونات معظمها أملاح معدنية غير طيارة. ويأتي الرماد من المواد المرافقة للنفط الخام ولزيت الوقود الثقيل، حيث تحتوي هذه المواد في تركيبها على (V, Fe, Ni, Ca, Na)، أو من إضافات زيوت التزليق الحاوية على (Ca, Ba, Zn, P) أو من الشوائب التي تدخل في المنتجات النفطية خلال التعامل معها.

● اللـــون

يستخدم اللون كوسيلة للتعرف على فعالية التجزئة والتقطير. وكما هو الحال بالنسبة للزيوت فإن اللون يرتبط بطريقة المعالجة للتكرير. فاللون الأصفر المائل للحمرة يدل على أجزاء برافينية. أما اللون الأزرق المخضر فيدل على الأجزاء النفتينية. وتشير المنتجات المقطرة التي تفقد لونها الأصلي إلى التفكك الحراري لمواد عاتمة اللون ذات طبيعة قطرانية.

● اللزوجـة

هي مقاومة السائل للتشوه والتدفق. ويُعبر عن اللزوجة بعدة طرق منها :-

* اللزوجة الديناميكية أو المطلقة (Dynamic Viscosity) : ويُعبر عنها إما بوحدات بواز (Poises) وإما سنتيبواز (Centipoises). وتستخدم هذه الوحدات في النموذج (C. G. S) (سنتيمتر، جرام، ثانية).

١ بواز = ١ جرام/سم × ثانية

* اللزوجة الكينماتيكية (Kenematic Viscosity) وهي حاصل قسمة اللزوجة الديناميكية على الكثافة في نفس درجة الحرارة، وعلى ذلك فإن سيولة المادة تتناسب عكسياً مع لزوجتها.

ويتم تعيين اللزوجة الكينماتيكية عادة من خلال جريان مادة بين نقطتين في أنبوب شعري. وتعطي طريقة سايبولت (Saybolt) العالمية لقياس اللزوجة، الزمن (بالثواني)

الـذي يتطلبـه جـريـان ٦٠سم٣ من زيت في أنبوب حـامل، عند درجـة حرارة ثـابتة، عبر فتحة عيارية موجودة في قاعدة الأنبوب.

● عدد السيتان

يشبه عدد السيتان (Cetane Number) إلى حـد كبير عـدد الأوكتان في حـالـة محركـات الجازولين، ويستخـدم لقيـاس جـودة زيت الوقود المستعمل في محركـات الديزل. ويشير هذا العـدد إلى النسبة المئويـة للسيتـان ($C_{16}H_{34}$) المحتواة في مزيج من السيتان وألفا ميثيل النفثالين.

ولتعيين عدد السيتـان لوقـود ديزل مـا، يقـاس التأخـر في عمليـة الإحتراق من لحظـة دخـول الـوقـود لغـرفـة الإحتراق في محرك الديزل حتى احتراقه. وبالمقارنة، يعطى هـذا الوقود عدد سيتـان يكافىء عدد سيتان المزيج القياسي (سيتان + ألفـاميثيل النفثالين) الذي له نفس خصائص الإشتعال.

يوضح جدول (٣) بعض خصائص أنواع مختلفة من النفط حسب مصدرها.

● عدد الأوكتان

تتعين الخاصيـة الأسـاس في الجازولين بمقاومته للخبط (Knoking) عندما يتم حرقه في محرك احتراق داخلي. ويعبر عن هـذه المقـاومـة بعـدد الأوكتان. وقـد عـرف عـدد الأوكتـان منـذ عـام ١٩٢٣ عنـدمـا أضيف للجـازولين مـادة ربـاعـي ايثيل الـرصـاص كمادة مـانعة للخبط. ويمكـن تفسير ظاهـرة الخبط من خلال آلية عمل المحرك، فعندما يتم حقن مـزيج من بخـار الجازولين مع الهواء داخل اسطـوانـة محرك سيـارة فإن المكبس سـوف يتحرك ليضغط هـذا المزيج. وعندمـا يحصل الإنضغاط، فإن المزيج سوف يسخن إلى حـد يمكن أن يجعل المزيج يشتعل تلقائيـا دون استخـدام شرارة شمعـة الإشتعـال. إذا حصل ذلـك قبل أن يصل المكبس إلى نهايـة الشوط، فإن المحـرك سوف يصـدر ضجيجا وخبطاً، وبـالتالي فإن بعض الـدفع سيحصل معـاكسـا للعمود المرفقي بـدلا من أن يكـون معـه، ومن الـواجب تجنب ظـاهـرة الخبط لسببين هما: ـ حصـول عمل يعاكس الطـاقة المحركـة للمحرك ـ ولأن ذلك يضر بـالأجزاء الميكانيكية.

المنتجات النهائية لمصافي النفط

تشمل المنتجـات النهائيـة لمصـافي النفط مايلي:ـ

● غازات المصافي

يتم الحصـول عليهـا من وحـدات فصل الغازات الملحقة بـوحدات تقطير النفط الخام، ومن الوحدات المنتجـة لها، مثل وحدات إعادة التشكيل المحفـز والتكسير المحفـز، ومن عمليـات معـالجة أخـرى تخضع لها بعض منتجات التقطير مثل عملية الهدرجة.

وتتكون هذه الغـازات بصورة رئيسة من مـركبات هيـدروكـربونيـة C_3 و C_4 تتضمن نسباً متفاوتة من الأوليفينات تبعاً لمصدر هذه الغازات (تقطير نفط خام، أو منتجات تكسير، أو منتجـات إعـادة تشكيـل ... إلخ). ففي عمليات تقطير النفط الخام يتـم الحصول على غـازات هيدروكـربونيـة مختلفة مثل الإيثـان والبروبـان والبـوتان. أمـا عمليـات التكسير فينتج عنها غازات على قـدر كبير من الأهمية، خاصة الأجزاء الغازية C_3 و C_4 المستخدمة في الصناعـات البتروكيميائيـة على نطـاق واسع. وتتكـون الغازات النـاتجة عن عمليات التكسـير الحراري غنيـة بـالأجزاء C_1 و C_2، أمـا تلك الناتجة عـن عمليات التكسير المحفـز فتكـون غنيـة بـالأجـزاء C_3 و C_4. ولا يتم تحويل الغـازات C_3 و C_4 للصنـاعـات البتروكيميـائية إلاَّ بعـد إخضـاعها لعمليـات تنقية شديدة من الغـازات الشائبة. كما يمكن أيضاً استخدام غازات المصافي كوقود مناسب لأغراض مختلفة.

● غاز النفط المسيَّل (LPG)

ويتكـون هـذا الغـاز مـن مجمـوعـة من المركبات الهيدروكـربونية الخفيفة الغـازية ـ أهمها البروبـان والبوتان ـ التي يتم تحويلها للحالـة السائلـة تحت ضغط مرتفع يصل الى ٢٥ جـو في درجـة الحرارة العـاديـة. ويمكن التعـرف على تـركيب غـاز النفط المسيل إمـا بوساطة جهاز الكرومـاتوجرافيا الغازية، أو بـالتقطير تحت درجـات حـرارة منخفضـة. ويستخـدم هـذا الغـاز كمصـدر للطـاقـة في المنازل.

● غازات التثبيت

هي غـازات هيـدروكـربونيـة مـوجـودة بصـورة ذائبـة في النفط الخام وفي الجازولين الطبيعي أو النـاتـج عن عمليـات التكسير. تتكون هذه الغازات بصورة رئيسة من الميثان

نوع النفط الخام حسب مصدره	الوزن النوعي ٦٠° فهرنهيت	محتوى الكبريت (٪ وزناً)	اللزوجة الكينماتيكية ١٠٠° ف (CS)	نقطة الإنصباب (° ف)	نسبة الإسفلتينات (٪ وزناً)	نسبة الحموضة مغم KOH / غم	نسبة المتبقي ٧٠٠° ف (٪ وزناً) في النفط الخام	نقطة إنصباب المتبقي > ٧٠٠° ف (° ف)	الوزن النوعي للمتبقي > ٧٠٠° ف عند الدرجة ٦٠° ف
ليبي (برقة)	٠,٨٢٩	٠,٢١	٤,١٣	٤٥	٠,١٣	٠,١٩	٣٧,٥	١٠٠	٠,٩٢١
نيجيري خفيف	٠,٨٦٧	٠,١٩	٥,١٦	٥	٠,٠٥	٠,١٤	٣٥,٨	١١٠	٠,٩٤٥
إيراني خفيف	٠,٨٥٤	١,٣٣	٥,٦	٥ —	٠,٧	٠,٠٧	٤٢,٧	٨٠	٠,٩٥٧
إيراني ثقيل	٠,٨٦٩	١,٥٨	٨,٨٣	١٠	١,٩	٠,١٣	٤٧,٨	٨٠	٠,٩٧٤
عراقي (كركوك)	٠,٨٤٥	١,٨٨	٤,٧٥	٣٠ —	١,٣	٠,١٧	٣٩,٨	٨٠	٠,٩٦٥
كويتي	٠,٨٦٩	٢,٥	٩,٦	٢٥ —	١,٤	٠,١٥	٥١,٣	٧٠	٠,٩٧٥
فنزويلي	٠,٨٩٦	١,٥٤	٢٥	٣٠ —	٣,٠٥	٠,٤١	٥٧,٧	٥٠	٠,٩٧٤

● جدول (٣) بعض الخصائص حسب مصدرها لأنواع مختلفة من النفط الخام.

والإيثـان والبروبان والبـوتان ، ويتم فصلهـا بوساطـة عمليـة التثبيت ثم تفصل المكـونات C_3 و C_4 من غـازات التثبيت المختلفـة مـن أجـل إستخـدامهـا فـي الصناعـات البتروكيميائية.

الجازولين (Gasoline)

تستخدم منتجـات تقطير النفط التي تغلي في مجـال الجازولـين ، في مجـالات عديـدة ومتنـوعة . فمادة النفثـا (Naphtha) ـ الجزء الثقيل من الجازولين ـ تستخـدم كمادة أولية في صناعة غاز الإصطناع ($CO+H_2$) الهام جدا في الصناعـات البتروكيميائيـة ، وكمادة أولية لعمليـات التكسير الحراري لإنتـاج الإيثيلين والأستيلين . ويستخدم ايثـر النفط الذي يمثل الأجزاء الخفيفة من الجازولين (درجـة غليانه بين ٢٥ ـ ٨٠ْ م) في عمليـات الإستخـلاص (Extraction) وللأغراض الطبية وفي مختبرات الكيميـاء . وتستخـدم الأجـزاء التي تغلي بين ٦٠ـ٤٠ أم لاستخـلاص الزيـوت النباتيـة ولتنظيف الملابس . أمـا الأجزاء التي تغلي بين ١٣٠ ـ ٢٢٠ْم فتستخـدم كمـواد مذيبـة في صناعة الدهانـات .

أما الجازولين المستخدم كوقـود لمحركات السيـارات ، فهـو عبـارة عـن جـازولين ذي مواصفـات خاصـة تتناسب وهـذا النوع من الإستخدامات . فـالجازولين الناتج عن عملية تقطير النفط لابـد وأن يمـر على مجمـوعـة عمليـات مثل إعـادة التشكيل (التهـذيب) والألكلة والتمكيـب والبلمرة ، ثم تضـاف إليه مواد معينة تؤدي لـرفع عدد أوكتانه وتحسن من خصـائصـه . ويمكـن الإشـارة لهـذه الإضافات على النحو التالي :ـ

* **مـواد مانعـة للخبط** : وتقوم هـذه المواد بتثبيط الجـذور الحرة المتشكلـة في غـرفـة الإحتراق بـالمحـرك ، وبالتـالي ابطـال عمليـة الإشتعال الذاتي . ومن هـذه المركبات المضافة ربـاعي ميثيـل الـرصـاص وربـاعي ايثيل الرصاص ، وبعض مـركبات الحديد والمنجنيز ، ومانعـات خبط عضويـة مثل الأنيلين وميثيل ثـالثي بوتيل ايثـر (MTBE) ، وعلى ما يبـدو فإن المركب الأخير هو الأنسب كبـديل لمركبات الرصاص ذات السمية العالية والملوثة للبيئة ، وهنـاك خطـط لجعلـه يحل محل مـركبـات الرصاص بصورة نهائية .

* **مواد إضـافة أخـرى** : و منها مـواد إزالة الرواسب الرصـاصية والمواد المانعة للتجمد ، ومثبطـات الأكسـدة التي تحول دون تماثـر الجزيئات ثنائيـة الرابطة المضاعفـة الموجودة وبالتـالي منع حصول الترسبـات الناتجة عن تشكلها ، ومواد مانعة لتآكل السطوح المعدنية للخزانـات والأنابيـب ، ومواد أخـرى متعددة الوظيفة .

وقود الطائرات

ينقسم وقود الطائرات إلى نوعين هما :ـ

* **جازولـين الطائرات** : وهـو جـزء يغلي فـي مجـال الجازولـين بـين ٤٥ ـ ١٥٠ْ م ، ويستخدم كـوقود للطـائرات ذات المحركـات الإنفجـارية . ويـوجـد عـدة أنواع منـه تبعـا للمواصفات المطلـوبة . وتعد مواصفـاته أعلى بـدرجـة كبيرة من مـواصفـات جـازولين السيـارات حيث يصل عـدد الأوكتان فيـه الى (١٤٥) .

* **كيروسين الطائرات** : وهـو جـزء يغلـي بـين ١٨٠ْ ـ ٢٤٥ْ م ، ويستخـدم كوقـود للطـائرات النفاثـة . ويتم الحصول عليـه من أجـزاء كيروسين المصـافي الحديثـة التي تتم تنقيتها بشكل جيـد ، والتي يجب أن يقتصر تكوينهـا على المركبات المشبعة . وهناك ثـلاثة أنـواع من كـيروسين الطائـرات هي Jet A و Jet A-1 و Jet B وتختلف هـذه الأنـواع عن بعضهـا البعض في مجال درجـات غليـانها ودرجات تبلـورها . ويسمى الـوقود Jet B في الولايات المتحدة وبريطـانيا (جازولين عنفات الطائرات) .

وقود الديزل

ينقسم وقود الـديزل (Gasoil) إلى نوعين هما :ـ وقـود الديـزل المستخدم في المحـركات السريعة ويحضر بمزج عـدة أجزاء تقع درجة غليـانها ضمن المجـال ١٥٠ ـ ٣٧٠ْم ، تبعـا للمـواصفـات المطلـوبـة للمنتـج النهـائي . والـزيـوت الثقيلـة التي تستخـدم لتشغيل محركات الديزل الثقيلة . وهي عبارة عن بقايا تقطير النفط الخام تحت الضغـط الجوي ، أو ناتج مزجها مع وقود الديزل .

زيوت التزييت

زيـوت التـزييـت عبـارة عن مركبات هيدروكـربونية يمكن الحصـول عليهـا إما من نـواتج تقطير تحت ضغـط منخفض ، أو من بقايـا التقطير . وتعد زيـوت التزييـت الناتجة عـن التقطير تحت الضغـط المنخفـض ذات لـزوجـة منخفضـة ، وذلك بسبب تكسر جزيئاتها الكبيرة أثنـاء التسخين . لذلك يمكن رفع لـزوجة هـذا الـزيت بمـزجه مع الـزيت النـاتج عن بقايـا التقطـير والـذي يتميـز بلزوجـة مرتفعة . وتتم تنقية زيـوت التزييت من الأسفلت والمواد الصمغيـة بـاستخـدام المـواد المذيبـة مثـل مـذيب الميثيـل إيثيل اسيتون .

وتكمن أهمية زيوت التـزييت الناتجة عن النفط في اتسـاع استخداماتها حيث تستخدم في تزييت الآلات والمحركـات ، وتزييت المغازل المستخدمة في صناعة النسيج ، وفي الصناعات الغذائيـة ، وفي تصنيع المعادن (القص والنشر والثقب) . ويختلف استخدام نـوع خاص من زيوت التزييت عن غيره بمواصفاته المطلوبة ، وذلك من حيث اللزوجـة والقدرة على التزليق ، ودرجـة الثبـات ضـد الأكسـدة وناقليتـه للحرارة و ...الخ .

ويحتـاج الـزيت في كثير من الأحيـان لإضافـات ترفع من قدرته لمواجهـة المتطلبات الجديـدة بـاستمـرار ، مثل تحمل الضغـوط ودرجات الحرارة المرتفعة والجهـد الميكانيكي المتزايـد .

القطران والأسفلت

ويحصل على هـذه المواد من بقايـا تقطير النفط الخام . فالقطران (Bitumen) هو عبارة عن مـزيج صلب لمركبـات هيـدروكربونية كبيرة الجزيئـات ، وذات لـون داكـن قـابلـة للإنصهار . أما الاسفلت فهو مزيج مكون من القطران مع مواد معدنية . ويستخدم القطران والاسفلت ومـزيجهما في تـزفيت الشـوارع . وتشكل نسبـة القطران في الاسفلت ٣ ـــ ٨٪ ، ويلعب دور المادة الرابطة في اسفلت الشوارع . ويستخدم القطـران أيضا لأغـراض العزل في المنازل وغيرها . كما يستخدم في صناعة ورق السقـوف وأرضيات البيـوت ، وفي صناعـات أخرى كثيرة .

الغـــاز الطبيـعي

أ . محمد بن عتيق الدوسري

يعد الغاز الطبيعي مصـدراً هاماً من مصادر الطاقـة ، ويستخدم إما وقود صناعي منزلي وإمـا مصدر أساس لتحضير وإنتـاج العديـد من المركبات البتروكيميـائية الأوليـة. يتكون الغــاز الطبيعي ــ حسب نوعـه ومصدره ــ من خليط من الهيدروكربـونات البرافينية الغازية أهمهـا الميثان (٥٠٪ ــ ٩٠٪) ، وغازات برافينيــة أخرى تحتوي على ذرتين إلى خمس ذرات كـربون ، كما يحتـوي أيضـاً على كميات متفـاوتـة من كبريتيد الهيـدروجين (H_2S) وثاني أكسيـد الكربـون (CO_2) وكبريتيد الكربونيل (COS) والنيتروجين وبعض الغازات النبيلةمثل الهيليوم والأرجون.

يعـرف الغـاز الطبيعي الذي يحتوي على كبريتيد الهيــدروجين ومـركبــات كبريتيــة أخـرى بالغــاز الحامـض (Sour Gas) ، بينما يعـرف الغـــاز الخالي منها بـالغاز الحلـو (Sweet Gas) ، أمـا الغـاز الطبيعي المحتـوي على كميــات من الهيدروكـربونـات القابلـة للتكثيـف فيعــرف بالغـاز الرطب (Wet Gas) ، تمييزاً لـه عن الغـاز الجاف الـذي يحتـوي على كميـات قليلـة جداً منها.

يتم الحصول على الغاز الطبيعي من مصدرين أساسين هما : ــ

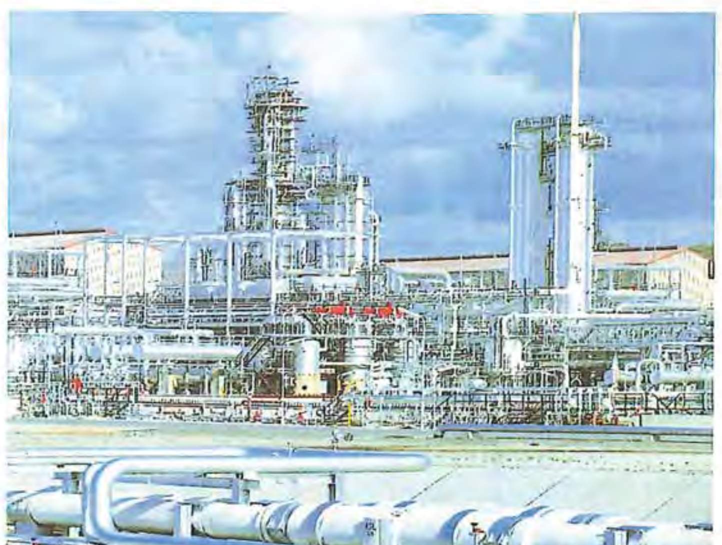
● **الغاز الحر** : ويوجد في مكـامن غازية مستقلة في باطن الأرض، ويعد الميثان المكوِّن الـرئيس للغـــاز الحـــر، ويعـــرف عـــادة بالغاز الجاف .

نوع الغاز / المكون	غاز طبيعي جاف	غاز طبيعي رطب
ميثان	٨٤,٧	٣٦,٨
إيثان	٩,٦	٣٢,٨
بروبان	٣,٠	٢١,١
بوتان	١,١	٥,٨
بنتان	–	٣,٧

● جدول (١) تركيب الغاز الطبيعي الجاف والرطب (حجماً ٪) .

● **الغاز المصاحب** : ويوجد مصــاحباً للنفط في مكـامنه إمـا على هيئة غطـاء غازي يعلو النفط وإمـا مذابـاً فيه، ويعـرف عادة بالغــاز الرطب . ويحتـوي الغاز المصــاحب على نسبة أعلى من غازات البروبان والبوتان والبنتـان مقـارنة بـالغـاز الحر ، ويـوضح جـدول (١) تـركيب الغـاز الطبيعي الجاف والرطب.

يحتـــوي معظـم النفط المنتج في الشرق الأوسط على غـاز مصـاحب ، ويبين جـدول (٢) تـــركيـب الغـــاز الطبيعي لعدة حقول نفطيـة مختلفـة الأمـاكن ، بينما يبين جـــــدول (٣) تـــركيب بعـض الغـــازات المصـــاحبـــة من منـــاطق مختلفـــة وتـــركيب غـــاز مصاحب نموذجي .



معالجة الغاز الطبيعي

يخضـع الغـاز الطبيعي الناتج من مكـامن غازية أو المصاحب للنفط قبل فصله إلــى مكوناتـه الأســـاس لعملـيات معـالجـة منها:ــ

١ ــ التجفيف

وهو إزالة الماء من الغاز الطبيعــي الــذي يصاحبـه على هيئـة بخار يـؤدي إلى تكوين هيـدرات (Hydrates) وهي مركبـات بيضاء اللون صلبة القـوام شبيهة بالثلج ، تتكـون نتيجة تفـاعل كيميائي بين الغـازات الهيـــدروكـربـــونيـة والماء تحت الضغـوط ودرجات الحرارة المستخـدمـة في خطوط الأنابيب الناقلـة للغاز من مكامنه إلى مخازنـه أو مـــراكـز تـوزيعـــه أو أمـاكن تصنيعه، وتتم عمليـة إزالة بخـار الماء بعدة طرق منها :ــ

(أ) الإدمصاص : وتتمثل في عملية تجميع الماء المصـــاحب للغـــاز على سطح مـــواد إدمصــــاص معينـة مثل : السيليكـــاجل أو المنـاخل الجزيئيـة أو الألـومينـا المنشّطـة .

وتوضع هـذه المواد عادة في أعمدة نزع بخار الماء على شكل طبقة ثـابته ، وتتكـون وحدة نـزع بخـار الماء من ثـلاثة أعمـدة مملـوءة بمادة الإدمصـــاص يتم إعـادة تنشيطهــا بوساطة تجهيزات ملحقة بالوحدة حيث تتم عمليـة الإدمصـاص في العمـود الأول بينما تتم في نفس الوقت عملية التنشيط في العمود الثاني ، ثم التبريد في العمـود الثالث وتعكس العملية حيث يتم الإدمصاص من جـديد في العمـود الثـالث والتبريد في العمـود الثـاني والتنشيط في العمود الأول وهكذا .

ويتم إعـادة تنشيط مـواد الإدمصــاص المستخـدمــة حسب نـوعهــا وظـروف إستخدامها إمـا بغاز خامل حـار لإنتاج غاز جاف جداً ، وإما بالتسخين إلى درجة حرارة تتراوح ما بين ٢٠٠ إلى ٣٠٠ °م .

(ب) الغسل : ويستخدم عادة لهذا الغرض الكحـولات (الميثـانـول) أوالجليكـولات مثل إيثيلين جليكـول وثنـائي إيثيلين جليكـول ، وثلاثـي إيثيلين جليكول والتي يكـون فيها الماء قـابـلاً لــلانحـلال بينما تكـون المواد الهيـدروكربـونيـة غير قـابلة لـلانحـلال . وتتميـز الجليكـولات أن لها إلفـة (Affinity) كبيرة للماء وثبـات كيميــائي وخـــواص فيزيائية منـاسبة، كما أن لها درجة انحلال منخفضة للغاز الطبيعي، وقـابلية منخفضة لتشكيل رغـوة ، هـذا فضـلاً عن انخفـاض تكـاليـف استخـدامهـا بسبب تجهيـزاتها البسيطة وسهولة تشغيلها .

(جـ) التبريـــــد : يتـــم إخضـاع الـغـــاز الطبيعي إلى عمليـات تبريد شديدة لتكثيف بخار الماء ولكن تعـد طريقة الغسل في ثنائي إيثلــين جليكـول أكثـر الطـــرق استخداماً في التجفيف .

المنطقة	أبوظبي	إيـران	السعودية	بريطانيا	فرنسـا	الجزائـر
المكونات / الحقل	زاكوم	أغا جـاري	الغــوار	بحر الشمال	لاك	حاس الرمل
ميثان	٧٦,٠	٦٦,٠	٤٨,١	٩٤,٤	٦٩,٣	٨٣,٥
إيثان	١١,٤	١٤,٠	١٨,٦	٣,١	٣,١	٧,٠
بروبان	٥,٤	١٠,٥	١١,٧	٠,٥	١,١	٢,٠
بوتان	٢,٢	٥,٠	٤,٦	٠,٢	٠,٦	٨,٠
بنتانات و C_5+	١,٣	٢,٠	٢,٩	٠,٢	٠,٧	٠,٤
نيتروجين	١,١	١,٠	٠,٣	١,١	٠,٤	٦,١
ثاني أكسيد الكربون	٢,٣	١,٥	١١,١	٠,٥	٩,٦	٠,٢
كبريتيد الهيدروجين	٣,٠	–	٢,٧	–	١٥,٢	–

● جدول (٢) تركيب الغاز الطبيعي من أماكن مختلفة (حجماً٪) .

المكونات / المنطقة	السعوديــة	ليبيا	إيــــران	بريطانيا بحر الشمال	غاز مصاحب نموذجي
ميثان	٦٢,٢٤	٦٦,٨	٦٦,٩	٨٥,٩	٥١,٠٦
إيثان	١٥,٠٧	١٩,٤	١٣,٠	٨,١	١٨,٥٢
بروبان	٦,٦٤	٩,١	٧,٢	٢,٧	١١,٥٣
بوتان	٢,٤٠	٣,٥	٣,١	٠,٩	٤,٣٧
بنتانات و C_5+	١,١٢	١,٢	١,٥	٠,٣	٢,١٤
كبريتيد الهيدروجين	٢,٨٠	–	–	–	٢,٢٠
ثاني أكسيد الكربون	٩,٢٠	–	٠,٣	١,٦	٩,٦٨
نيتروجين	–	–	–	٠,٥	٠,٥٠

● جدول (٣) تركيب بعض الغازات المصاحبة من مناطق مختلفة وتركيب غاز مصاحب نموذجي (حجماً٪) .

٣ـ إزالة الغازات الحمضية

من الضروري تنقية الغـاز الطبيعي من غـازي كبريتيد الهيـدروجين وثاني أكسيـد الكـربون نظراً لخطورة الأول على الصحـة العامـة عند استنشاقـه (غاز سـام) كما أنه يتحـول في وجـود الماء إلى محلـول حـامضي مسببـاً للتـآكل ، وعنـد إزالة الغـاز الثـاني تتحسن القيمة الحرارية للغاز الطبيعي.

ويتم إزالـة كبريتيد الهيـدروجين وثاني أكسيد الكربون بعدة طـرق منها الإذابة إما في مذيب مائي يتفاعل فيه الغاز مكوناً معقداً كيميائياً تجري له عمليـة تفكك مرة أخرى ، وإمــا في مـــذيب فيــزيــائي عن طـــريق الإمتصـــاص (Absorption) في مـــذيبــات عضـويـة أو إدمصــاص (Adsorption) على حبيبات صلبة القوام .

تتم عمليـة نـزع كبريتيـد الهيـدروجين بـاستخـدام مذيبـات خـاصـة من محاليل أملاح قلويـة وأمينية قابلة للتجـديد ، حيث يرتبط بها كبريتيد الهيدروجين عند درجات حـرارة منخفضة ولكنهـا تنفصل عنه عنـد درجـات حـــرارة مرتفعـة ، ومـــن هـــذه المذيبات : ألكيلات أمين مثـل أحادي وثنائي وثلاثي إيثانول أمين .

ويفضل عادة استخـدام ثنائي إيثـانول أمين لمعـالجة الغـاز الطبيعي المحتـوي على مـركبـات الكبريت مثل كبريتيد الكـربـونيل لأنـه يمتاز بقلـة تسببـه للتـآكل وإمكانيـة إعادة تجديده (تنشيطه) مرة أخرى بتكلفة أقل ، علاوة على ذلك فإن ثنائي إيثانول أمين يتفـاعل بشكل عكسي مع ٧٥٪ من كبريتيـد الكربـونيل ، بينما يتفاعـل أحادي إيثـانول أمين بشكل غير عكسي مع ٩٥٪ من كبريتيد الكـربـونيل مكـونـاً مركبـاً فـاسـداً يجب التخلص منه .

وتستخـدم محاليل غسل أخـرى لنـزع كبريتيد الهيـدروجين مثل محلول فـوسفات البوتاسيـوم ومحلول كربونـات الصوديوم أو البـوتـاسيوم وأمـلاح قلـويـة لأحماض أمينية مثل جليسينـات الصوديـوم وثنائي ميثيل جليسينـات البوتـاسيـوم وثيونـات زرنيخات الصوديوم .

أما غاز ثاني أكسيد الكربون فيتم نزعه باستخدام مـذيبات عضوية بوســاطة طرق تشبـه طـرق إزالـة كبريتيـد الهيـدروجين .

الطريقة	المذيبات العضوية	الغـازات المزالـة	ظروف التشغيل	إعادة التجديد
سيليكسول	ثنـائي ميثيل إيثـرلبـولي إيثيلين جليكول	SO_2 , CO_2	ضغط ٦٠ـ٧٥ جو،١٦ـ٥٠°م	—
السلفولان	ثنائي أكسيد رباعي هيدرو الثيوفين وثنائي أيزوبروبانول أمين	COS, H_2S,CO_2 ومركبتانات	ضغط ٨٠كجم/سم٢	—
جربتول	أحادي وثنائي إيثانول أمين	CO_2 ,H_2S	٢٠ـ٢٥°م	تسخين ١٠٥°م
ريكتـزول	ميثـانــــول	COS, H_2S,CO_2, NH_3	ضغط ١جو ـ٣٠°م إلى ـ٧٠°م	تخفيف الضغط

● جدول (٤) أهم الطرق المستخدمة لنزع الغازات الحمضية من الغاز الطبيعي والغازات الأخرى .

ويبين جدول (٤) بعض الطـرق المستخدمة في الـوقت الحاضر لنـــزع غـازات كبريتيـد الهيـــدروجين وثـانـي أكسيــد الكـربـــون وكبريتيد الكـربونيل من الغـازات الطبعية ، كما يوضح شكل(١) طريقة جربتول (Grib-tol) لإزالة غـاز كبريتيد الهيـدروجين وثاني اكسيد الكربون من الغاز الطبيعي .

سوائــل الغـاز الطبيعــي

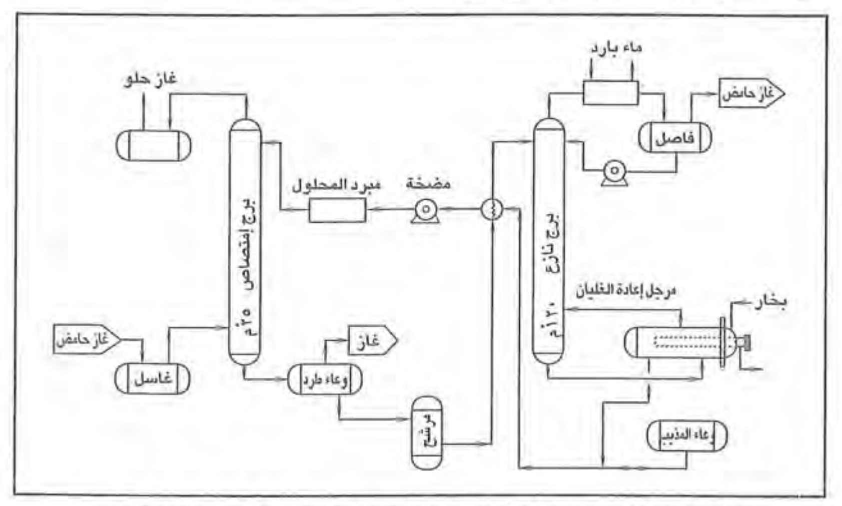
ينجم عن إخضاع الغاز الطبيعي لضغط يتراوح مـابين ٢٠ جـو إلى ٥٠ جـو تحويل جزء منه إلى سـائل . والجزء الآخر يظل غازاً مكوناً من الميثان والإيثان .

يطلق على الجزء السـائل اسـم سـوائل الغـــاز الطبيعي (Natural Gas Liquids) ، وهي عبارة عن مـواد هيدروكربونيـة قابلة للتكثف يتم فصلهـــا من الغــــاز الطبيعي بنوعيـه الحر والمصاحب بالتبريـد إلى درجة حـرارة منخفضـــة عـــن طريـق التبـادل الحراري مع بـــروبـان سـائل حيث يعمل البروبـان في هـذه الحالـــة على إذابـة المواد الهيـدروكربـونيـة القابلـة للتكثف ومن ثم فصلها عن المواد الأخرى التي تتكون بشكل رئيس من الميثان وكمية قليلة من الإيثان.

تخضع ســوائل الغـاز الطبيعي بعـــد تكثفها إلى عمليات نـزع من المذيب المتواجدة فيه وفصلها إلى تيارين هما :ـ

١ ـ تيار الغاز السائل

يحتوي تيـار الغاز السائل أسـاساً على بـروبـان (C_3) مع كمية أقـل من أجـزاء مـركبات البـوتـان (C_4) ويسمى بـالغاز السائل لأنه يتحول إلى سائل عند ضغطه إلى حـوالي عشرين جـو وعنـد درجـات حـرارة عاديـة . ويعرف تيار الغـاز السائل بـالغاز الطبيعي المسيَّـل(Liquefied Natural Gas) أو بغــــاز البــــترول المسيَّـــــل (Liquefied Petroleum Gas) .



● شكل (١) مخطط مبسط لطريقة جربتول لنزع الغازات الحمضية من الغاز الطبيعي .

يتم فصل الغاز السائل بطريقتين هما :ـ

(أ) دورة المُمَـــدِّد (Expander Cycle) : وفيها يُمَـدِّدجزء من الغـاز الطبيعي بإمراره من ضغط عـــالٍ إلى ضغط منخفض ، ممـــا يسبب انخفـاضـاً في درجة حـرارة الغـاز ، ومن خلال المبادلات الحراريـة ، يُبَـرِّد الغاز البـارد الموجـود داخل وحدة التبريـد الغـاز الـداخل إليها مـن الخارج ، وتستمر عمليـة التبريـــد حتـى تنخفض الحرارة وتصل إلى درجـة حرارة تبخـر غاز الميثـان وينتج عن ذلك غاز طبيعي مسيَّل (LNG) .

(ب) دورة التـــبريـــد الميكـانيكــــي (Mechanical Refrigeration Cycle) : وتتم باستخـدام ثلاث مبردات سـائلة منفصلـة للبروبــــان والإيثــــان والميثـــان مرتبـه بشكـل متوالـي لإحـداث دورة تعاقبيـــــة (Cascade Cycle) بينهما . وعنـدمـا تتبخـر هـذه السوائل فإنها تأخـذ الحرارة اللازمـة لعملية تبخـرها من الغـاز الطبيعي ، وينتج عن ذلك انخفـاض في درجـــة حـرارة الغـاز حتى تصـل إلى درجـــة التسييل . ويعـــاد ضغط الغـازات المبردة مـرة أخـرى لإعـادة دورانها كمبردات ســـائلـة وهكـــذا ، ويبين شكل (٢) وحـدة نموذجيـة لعملية التبريـد الميكانيكي .

٢ ـ تيار الجازولين

يحتــوي تيـار الجازولين على مـــزيج متطاير من مركبات هيـدروكربونية مشبعة هي البـوتـان والبنتـان والأجـزاء الأعلى من البنتان والتي تكوِّن جزءاً من الغاز الطبيعي.

ويتم فصل الجازولين إمـا بـوسـاطـة الانضغاط أو الإمتصاص وإما بالإثنين معاً. ويوضح شكل (٣) مخططـاً مبسطاً لـوحدة فصل الجازولين من الغاز الطبيعي .

وتتلخص العملية في ضغط الغاز الرطب إلى ٣٥ جو وتمريـره في برجين يعمـلان على التوازي فيلتقـي الغاز المضغوط مـع زيوت الإمتصـــاص الـــداخلــة من أعلى البرج إلى أسفلــه. يمتص الــزيت غــاز البروبـــان والهيـدروكـربونـات المشبعـة الأعلى ويمـر غازي الميثان والايثان دون أدنى امتصاص، وبذلك يتم الحصـول على غاز طبيعي جاف يستخدم كـوقود غـازي للوحـدة نفسها أو كلقيم للوحدات البتروكيميـائية . يمرر زيت الامتصـاص المشبع بمكــونـات الجازولين الطبيعي وبعض المشتقات الأخـرى في وحدة تقطير تعمل على فصل الجازولين الطبيعي .

ويبين جـدول (٥) تـركيب جـازولين الغـاز الطبيعـي بعـد طـرده من الـزيت الغـاسل (خـام) وبعـد تثبيتـه وبعـد نـزع البوتان منه .

استخدامات الغاز الطبيعي

يستخـدم الغـاز الطبيعي والسوائل الناتجة عنه في عدة مجالات منها : ـ

١ ـ وقـود ومواد أوليـة أساس للصنـاعات البتروكيميـائيـة ، وتعد الغـازات البتروليـة السـائلة النـاتجة من الغاز الطبيعي وقـوداً منـاسباً لـلأغـراض المنـزلية والصنـاعيـة الخفيفة .

٢ ـ حقن الآبار النفطيـة (باستخدام الغاز المصـاحب) ذات الضغـط المنخفـض لاستخراج أكبر كمية نفط ممكنة .

٣ ـ مصـدر هام لغـاز الهيليوم حيث تصل نسبته في بعض الأماكن إلى ١٦٪ .

٤ ـ الصنـاعات التعدينيـة بهدف استرجاع خـامـات الحديـد عن طـريق تـوفير الفحم ورفع مردود الحديد المنتج .

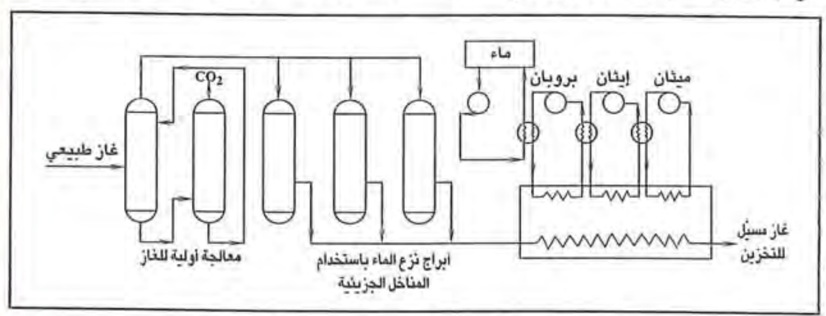
٥ ـ وقـود وذلك بمزج الجازولين الطبيعي مع جازولين السيارات من أجل رفع ضغطه البخـاري وتسهيل بـدء تشغيل المحـرك في الطقس البارد.

٦ ـ للحصول على غاز الاصطناع من الميثان وذلك في تفـاعـلات أوكسـو (OXO) وللحصول على الهيدروجين اللازم لعمليات الهدرجة وتصنيع النفط وبعض الصنـاعات الأخرى.

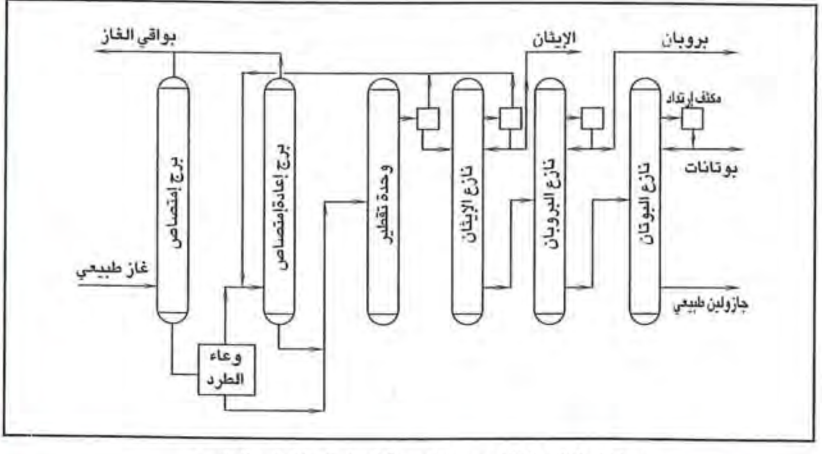
٧ ـ صناعـة الإيثيلـين ، مـن الإيثـان والبروبان الناتجين من الغاز الطبيعي .

المكـون	خـام	مثبت	منزوع البوتان
ميثان	-	-	-
إيثان	١,٥	-	-
بروبان	١٤,٧	-	-
أيزوبوتان	١٠,٢	١,٥	-
بوتان نظامي	٣٠,٠	١٥,٣	٣,٢
أيزو بنتان	٤,٨	٧,٢	٨,٥
بنتان نظامي	١٥,٠	٢١,٠	٢٤,٥
C_5+	٢٣,٥	٥٥,٠	٦٣,٨

● جدول (٥) تركيب جازولين الغاز الطبيعي(مول ٪) .



● شكل (٢) مخطط مبسط لوحدة تسييل الغاز الطبيعي .



● شكل (٣) مخطط مبسط لوحدة فصل الجازولين الطبيعي .

عالم في سطور

باستير

● **الإسم :** لويس باستير
● **تاريخ الميلاد :** ١٨٢٢م .
● **مكان الميلاد :** أربوا بفرنسا.
● **تاريخ الوفاة :** ١٨٩٥م.
● **صفاته :** يتميز بالصلابة والصبر على العمل، ويـروى عنه أنـه يقول " أن أهم ثـلاث كلمات في القـاموس هي العـزيمة والعمل والصبر . إن هـذه هي أحجار الأسـاس التي سوف أبني عليهـا هرم حياتي.
● **تعليمه :** درس في مدرسة النورمان بباريس، حصل على درجـة الـدكتـوراة في الكيميـاء وكتب رسـالتين بـدلاً من رسـالـة واحـدة تحت إشراف العالم دوماس.
● **الأعمال التي شغلها :**
* عمل في بداية حياته مع والده في دباغة الجلود.
* عمل استاذاً للفيزياء في ديجون بفرنسا.
* عمل استـاذاً للكيميـاء في ستراسبـورج عـام ١٨٤٩م.
* عمل استاذاً في السوربون عام ١٨٦٧م.
* عمل في معهد بـاريس (يحمل إسمه) لمكـافحة الأمراض المعدية من عام ١٨٨٩م حتى توفي.
● **إنجازاته العلمية :**
* ينـسـب الـيـه عـلـم الأحيــاء الـدقـيـقـة (Microbiology) حيث يعد مؤسس هذا العلم.
* تـوصل من خلال أبحـاثه إلى أن البكتيريـا هي سبب عملية التخمر.
* إكتشف طـريقة قتل البكتيريـا عن طـريق رفع درجـة حـرارة الـوسط الذي تـوجـد فيـه ولفترة محددة ، ثم خفض درجة الحرارة إلى درجة حرارة معينـة ولفترة محددة ، وهي مـا يعـرف الآن بالبسترة (نسبة إليه).
* إكتشف لقـاح مضـاد لمرض داء الكلب وذلك بحقن الجراثيم المسببة للمـرض ، بعد إضعـافها ، في جسم الكائن الحي ، وقـد أدى إكتشافـه هذا إلى إلى فتح المجـال أمـام إكتشـافـات أخـرى لإنتـاج لقاحات مضـادة لبعـض الأمـراض مثل الكوليرا والطاعون والسل.
* تـوصل إلى طـريقـة أمكن بـوسـاطتهـا إنقـاذ محصول الحريـر في فرنسـا بسبب مـوت ديدان الحريـر وذلك عنـدمـا إقترح التخلص من البيض المصاب.
* تعـرض بـاستير لكثير مـن الحقـد والحسـد والإهـانات من قبـل زملائه وعلماء عصره وكـانت تزداد كلما زادت شهـرته و إكتشافاتـه ، ولكنه لم يكن يعيرهـا أي إهتمام بل كـانت حـافـزاً لـه على المثابرة لكي يصل إلى ما يفكر فيه.

المركبات الأليفاتية الأساس

في الصناعات البتروكيميائية

د . محمد شفيق الكناني

تُعرف المركبات الأليفاتية بأنها مواد هيدروكربونية ثنائية العنصر – يشكلها الكربون والهيدروجين – ذات سلاسل مفتوحة ، وهي إما ذات روابط أحادية مشتركة بسيطة كالبرافينات (ميثان ، إيثان ، بروبان، بوتان) ، و إما ذات روابط مضاعفة مثل الأوليفينات أحادية الرابطة المضاعفة (إيثيلين ، بروبلين، بوتنات) ، والأوليفينات ثنائية الرابطة المضاعفة (بوتادايئين، آيزوبرين) .

ويبين شكل (١) الصيغ الجزيئية والبنائية لكل مركب من المركبات السابقة ، ويبين جدول (١) أهم خواصها الفيزيائية أما جدول (٢) فيوضح نسبة تواجدها في الغاز الطبيعي والغاز المرافق وغاز تثبيت النفط . وفيما يلي شرح موجز لكل من المركبات المذكورة : –

البرافينات

تنقسم المركبات البرافينية إلى نوعين هما : **البرافينات الدنيا** التي عبارة عن مركبات غازية (ميثان ، إيثان ، بروبان ، بوتان) في الظروف العادية من الضغط ودرجة الحرارة ، أو سائلة (بنتانات) ذات درجات غليان منخفضة ، **والبرافينات العليا** التي عبارة عن مزائج سائلة (من ٦ إلى ١٨ ذرة كربون) أو صلبة (من ١٩ إلى ٤٠ ذرة كربون) .

ومن خصائص البرافينات أنها لا تذوب في الماء ولكنها تذوب بصعوبة في السوائل القطبية كالإيثانول والأسيتون وغيرها ، وتزداد كثافتها ودرجات حرارة غليانها وإنصهارها مع إزدياد عدد ذرات الكربون . وتعاني المركبات البرافينية أنماطاً مختلفة من التفاعلات الكيميائية مثل تفاعلات الإستبدال كالهلجنة (الفلْورة ، الكلْورَة ، البرْوَمة ، اليوْددة) وتتم بفعل الضوء أو الحرارة أو بوجود محفزات ، وتفاعلات النترجة ، الأكسدة ، ونزع الهيدروجين ، وغيرها من التفاعلات الثانوية الأخرى . ومن أهم البرافينات التي تعد مواد أساس في الصناعات البتروكيميائية ما يلي : –

● الميثان

يوجد الميثان بين منتوجات تخمر المواد العضوية في الأماكن الرطبة ، وبين طبقات الفحم الحجري في المناجم ، والغازات المنطلقة من شقوق مكامن الغاز الطبيعي ، كما أنه ينطلق أثناء التقطير الإتلافي (تقطير المادة بمعزل عن الهواء) للمواد العضوية وخاصة عند تقطير الفحم الحجري ، ويتم الحصول عليه كذلك من كربنة الفحم .

يتم فصل الميثان من الغاز الطبيعي بطريقة الإمتصاص والتبريد إلى درجات حرارة منخفضة من – ٣٤°م إلى – ٤٥ °م حيث يتم الإمتصاص في مذيب يسمى (زيت الإمتصاص) كالهكسان . ويبين شكل (٢) مخططاً مبسطاً لإحدى طرق فصل الميثان وبقية المركبات البرافينية الدنيا الأخرى من الغاز الطبيعي .

يعد الميثان من أهم المواد الخام المستخدمة لإنتاج المركبات الكيميائية التي تدخل في كثير من الصناعات العضوية واللاعضوية والبتروكيميائية . ويبين شكل (٣) مدى أهمية الميثان في صناعة العديد

المركبات الأليفاتية	الصيغ البنائية
برافينات (C_nH_{2n+2}) n = 1,2,......	ميثان ، إيثان ، بروبان ، بوتان
أوليفينات وحيدة الرابطة (C_nH_{2n}) n = 2,3,......	إيثيلين ، بروبلين ، مقرون – ٢ – بوتين (Cis) ، مفروق – ٢ – بوتين (Trans) ، ١ – بوتين [$CH_3CH_2CH=CH_2$] ، آيزوبوتين [$(CH_3)_2C=CH_2$]
أوليفينات ثنائية الرابطة المضاعفة (C_nH_{2n-2}) n = 4,5,......	١ ، ٣ – بوتادايئين [$CH_2=CH-CH=CH_2$] ، ١ ، ٢ – بوتادايئين [$CH_2=C=CHCH_3$] ، آيزوبرين [$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$]

● شكل (١) الصيغ الجزيئية والبنائية لبعض المركبات الأليفاتية .

المركبات الأليفاتية	الصفات / المركب	الوزن الجزيئي	درجة الغليان (م°)	درجة التجمد (م°)	الكثافة جم/سم٣	درجة الاشتعال (م°)	نقطة الوميض (م°)	حدود الانفجار (٪)	كثافة البخار	ضغط البخار (جو)	حرارة الاحتراق (×١٠° جول)
برافينات أحادية الرابطة	ميثان	١٦,٠٤	-١٦١,٥٠	-١٨٢,٥٠	,٤١٥ [١]	٥٣٨,٠	-٢٢٢,٥	٥,٣-١٥,٠	,٥٥٤	—	-٥٠٠,٢٠
	إيثان	٣٠,٠٧	-٨٨,٦٣	-١٨٣,٣٠	,٥٤٦ [٢]	٥٠٤,٥	-١٣٥,٠	٣,٢-١٢,٧	١,٠٤٩	—	-٤٧٢,٠٢
	بروبان	٤٤,٠٩	-٤٢,١٠	-١٨٧,٧٠	,٥٨٠ [٣]	٤٥٠,٠	-١٠٤,٤	٢,٤-٩,٥	١,٥٦٠	—	-٤٦٠,١٣
	بوتان	٥٨,٣٢	-٠,٥٠	-١٣٨,٠٠	,٦٠٠ [٤]	٢٨٧,٧	-٧٣,٣	١,٩-٨,٥	٢,٠٧٠	—	-٤٥٣,٨٥
أوليفينات وحيدة الرابطة المضاعفة	إيثيلين	٢٨,٠٩	-١٠٣,٧١	-١٦٩,١٥	,٣٤٠ [٤]	٥٢٧	-١٣٦,٠	٢,٧٥-٢٨,٦	,٩٧٥	٤٢,٣ [٤]	-٤٧١,٨٣
	بروبلين	٤٢,٠٨	-٤٧,٧٠	-١٨٥,٢٠	,٥٨١ [٤]	٤٦٠	-١٠٨,٠	٢-١١	١,٥٠	١٠,٠ [٥]	-٤٥٨,٠٤
	بوتنات :										
	١ـ بوتن	٥٦,١١	-٦,٢٢	-١٨٥,٣٠	,٦٦٨ [٤]	٣٨٤	-٨٠,٠	١,٦-٩,٣	١,٩٣	٤,٥٨ [٥]	-٤٥٣,٨٥
	مفروق ٢ـ	٥٦,١١	١,٥٥	-١٣٨,٩٢	,٦٢٧ [٤]	٣٢٥	-٧٣,٣	١,٧-٩,٧	١,٩٠	١,٨٦ [٥]	-٤٥٣,٨٥
	بوتن	٥٦,١١	٢,٥٠	-١٠٥,٥٣	,٦١٣ [٤]	٣٢٥	-٧٣,٣	١,٧-٩,٧	١,٩٥	٢,١٠ [٥]	-٤٥٣,٨٥
	مقرون ٢ـ	٥٦,١١	-٦,٩٠	-١٤٠,٣٤	,٦٠٠ [٤]	٤٦٥	<-١٠,٠	١,٨-٩,٦	١,٩٠	٤,٦٠ [٥]	-٤٥٠,٢٩
أوليفينات ثنائية الرابطة المضاعفة	بوتن	٥٤,١٠	-٤,٤١	-١٠٨,٩٠	,٦٢١ [٥]	٤٢١	-٧٦,٠	٢-١١,٥	١,٨٧	٢,٤٢ [٥]	-٤٤٢,١٣
	آيزوبوتن	٦٨,١٢	٣٤,١٠	-١٤٥,٩٥	,٦٨١ [٥]	٢٢٠	-٥٣,٩	١-٩,٧	٢,٣٥	٠,٥٣	-١١,٦٠

(١) عند درجة حرارة ـ ١٦٤°م (سائل)　(٢) عند درجة حرارة ـ ٨٨,٦°م (سائل)　(٣) عند درجة حرارة ـ ٥٠°م (سائل)

(٤) عند درجة حرارة ٢٠°م (سائل)　(٥) عند درجة حرارة صفر مئوية

● جدول (١) الخواص الفيزيائية لبعض المركبات الأليفاتية.

الغاز / الحجم ٪	الميثان	الإيثان	البروبان	البوتان	البنتان	غازات أخرى
الغاز الطبيعي	٨٠ـ٩٧	٠,٥ـ٤	٠,٢ـ١,٥	٠,١ـ١	١,٠	٢ـ١٣
الغاز المصاحب	٤٠ـ٧٥	٥ـ٢٠	٢ـ٢٠	١ـ٧	٠,٥ـ٥	٥ـ١٨
غاز تثبيت النفط	٥	١٠	٢٠ـ٣٠	٣٠ـ٤٠	١٥ـ٢٥	—

● جدول (٢) نسبة (٪) تواجد البرافينات الدنيا في الغاز الطبيعي ، الغاز المصاحب ، غاز تثبيت النفط .

من المركبات الوسطية (Intermediate) والنهائية في الصناعات البتروكيميائية .

● الإيثان

يعد الإيثان المكون الرئيس ـ بعد الميثان ـ للغاز الطبيعي ويمكن الحصول عليه أيضا من عمليات تكسير المركبات الهيدروكربونية الغازية والسائلة ومن عمليات كربنة الفحم وغيرها من المصادرالثانوية الأخرى . يستخدم الإيثان لإنتاج كثير من المركبات الكيميائية التي تستخدم في الصناعات البتروكيميائية شكل (٤) .

● البروبان

يسمى البروبان أيضاً ثنائي ميثيل الميثان وهو أكثر إستخداماً من الإيثان كلقيم للحصول على مركبات وسطية أو نهائية في الصناعات البتروكيميائية . يستخدم البروبان في الصناعات البتروكيميائية لإنتاج مركبات كيميائية عديدة ، شكل (٥) .

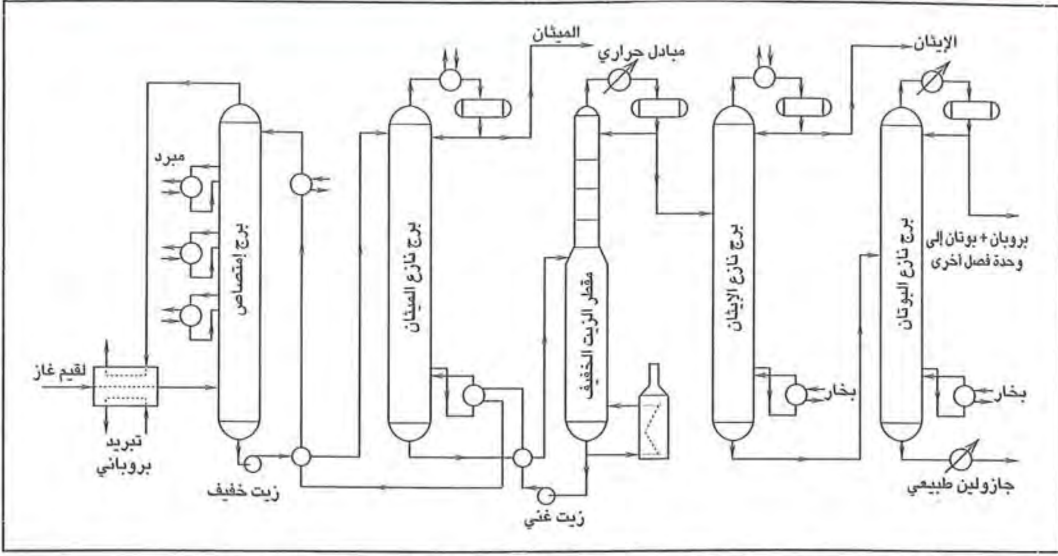
● البوتان

يختلف البوتان عن البروبان كيميائياً بوجود ثلاث روابط كربونية ، كربون ـ كربون ، والتي يمكن كسرها للحصول على الكانات (برافينات) والكِنات (أوليفينات) منخفضة درجة الغليان .

يستخدم البوتان بشكل رئيس كلقيم لإنتاج البوتادايئين بوساطة طرق نزع الهيدروجين في ظروف متنوعة ، ويستخدم كذلك في الحصول على مركبات كيميائية أخرى ، شكل (٦) .

● النفثا وزيت الغاز

تعد النفثا وزيت الغاز من أهم



● شكل (٢) مخطط مبسط لإحدى وحدات فصل الميثا ن والبرافينات الدنيا الأخرى من الغاز الطبيعي .

الميثان ←
كلورة ← كلوريد الميثيل
كلورة ← كلوريد الميثيلين
كلورة ← كلوروفورم
كلورة ← رباعي كلوريد الكربون
أكسدة حرارية ← غاز الإصطناع CO / H_2
ثنائي كبريت الكربون ← رباعي كلوريد الكربون
سيانيد الهيدروجين ← أكريلونتريل
سيانيد الهيدروجين ← أديبونتريل
سيانيد الهيدروجين ← الأوكساميد
بروتينات خلية وحيدة
نترجة ← نتروميثان
أكسدة ← ميثانول
أكسدة ← فورم الدهيد

● شكل (٣) أهم التطبيقات الصناعية للميثان .

البرافينـــات العليا المستخدمة في الصناعات البتروكيميائية . والنفثـا عبارة عن مزيج من نظـامي الكانـات وآيزوالكـانات ونفثينـات يتراوح عـــدد ذرات الكربـون فيهـا مـا بين C_5 ، C_{10} ، ويتم الحصـول عليهـا من تقطير النفط الخام عند درجات غليـان إبتدائية من ٣٠°م إلى ١٠٠°م ونهائيـــة من ٦٥°م إلى ٢٠٠°م ، ويتنـوع تـركيب النفثـا بتنـوع مصادر النفـط الخام ، ويوجـد منها ثـلاثة أنواع هي الخفيفة ، المتوسطة ، الثقيلة .

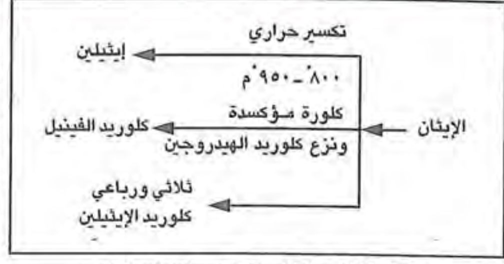
أمـــا زيت الغاز فهـو عبارة عن مشتق نفطي ينتـج عـن تقطير النفـــط الخام ويحتـــوي على مـــركبـــات هيدروكربونيـة (من C_{10} إلـــى C_{30}) التـي يبلـغ مجال درجـــات غليانها من ٢٥٠ إلـــى ٣٦٠°م . تستخدم النفثا وزيـت الغاز لإنتاج الإيثيلين ومنتجات ثانوية أخرى ، شكل (٧) .

الأوليفينـــــات

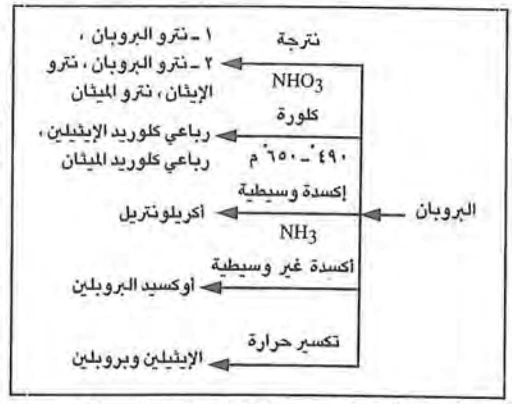
هي مـــركبـات هيدروكربونية مفتوحة غير مشبعـة تحتـوي على رابطة كـربـون ـ كربون مضاعفة مكونـة مـن رابطة سيغما (σ) ورابطة باي (π) ويبلغ طولها ١,٣٥ أنجستروم ، وقوتها (١٤٦ سعر حراري / جزيئة جرامية).

تتمـــركـز الخواص الكيميـــائيـــة للأوليفينات حـول الرابطة المضاعفـة ، نظراً لـوجـود كثافـة إلكترونيـة كبيرة بين ذرتي الكـربـون المرتبطتين بهذه الـرابطـة ، ممـا يكسب المركبـــات الأوليفينيـــة صفـــة نيكليـوفيليـة تجعلهـا تتفـاعـل مع مـواد إلكتروفيليـة. ولذا فـإن الأوليفينات تعـاني الكثير من التفـاعـلات الكيميـائيـة التي من أهمهـا تفـاعـلات الإضـافـة ، الأكسـدة ، البلمرة، الألكلة ، الهلجنة وغيرها .

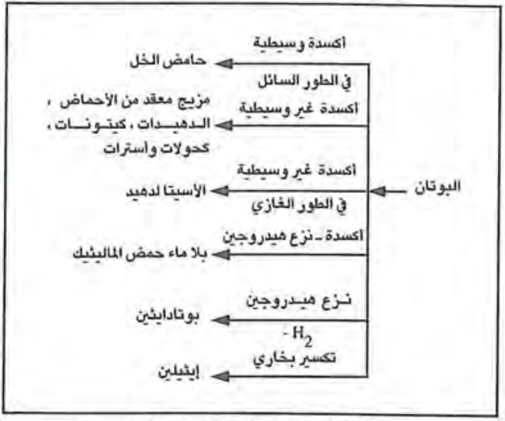
يمكن تقسيم الأوليفينـات إلى نوعين هما **الأوليفينات وحيـدة الرابطـة المضاعفـة والأوليفينات ثنائية الـرابطة المضاعفة .** وتقسم الأوليفينـــات وحيـــدة الــرابطـــة المضـاعفـــة إلى الأوليفينـات ذات درجـــات الغليـان المنخفضـة (الأوليفينـــات الـدنيـا



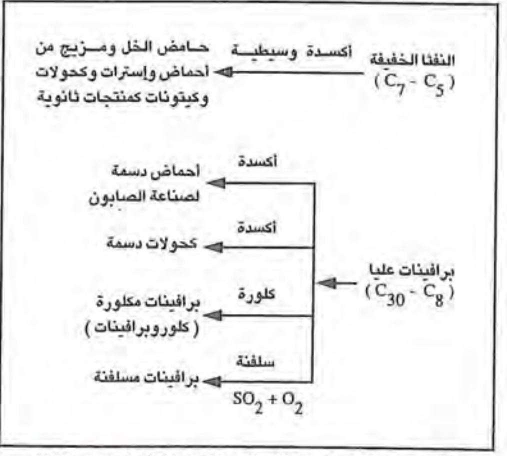
● شكل (٤) أهم التطبيقات الصناعية للإيثان .



● شكل (٥) أهم التطبيقات الصناعية للبروبان .



● شكل (٦) أهم التطبيقات الصناعية للبوتان .



● شكل (٧) أهم التطبيقات الصناعية للنفثا وزيت الغاز .

الغازية) والتي تحتوي على ذرتين إلى خمس ذرات كربون ، والأوليفينات ذات درجات الغليان المرتفعة (الأوليفينات العليا السائلة) والتي تحتوي على ست إلى خمس عشرة ذرة كربون .

من خصائص الأوليفينات الدنيا (من C_2 إلى C_4) أنها توجد على هيئة غازات في الظروف العادية من الضغط ودرجة الحرارة ويمكن تحويلها إلى سوائل تحت ضغوط مرتفعة ودرجات حرارة منخفضة. أما البنتنات (C_5) ، فهي سوائل عديمة اللون ومنخفضة درجة الغليان . وتزداد درجات حرارة غليانها وانصهارها وكثافتها بازدياد عدد ذرات الكربون. ومن أهم الأوليفينات الدنيا المستخدمة في الصناعات البتروكيميائية ما يلي :ـ

● الإيثيلين

يعد الإيثيلين أكبر مادة بتروكيميائية ـ حجماً ـ تنتج اليوم حيث أنه الحجر الأساس في الصناعات البتروكيميائية ، وينتج منه العديد من المركبات الكيميائية والوسطية ، في الدرجة الأولى منها البوليمرات مثل البلاستيكات والراتنجات والألياف الصناعية والمطاط وغيرها . ومن المنتجات الأخرى الهامة المذيبات ، المواد الفعّالة سطحياً ، المواد المستخدمة في صناعة الدهانات ، ملونات ، مواد مضادة للتجمد وغيرها .

تم الحصول على الإيثيلين في الثلاثينات من غاز فرن الكوك ومن مصادر أخرى ، أما في بداية الأربعينات فقد تم الحصول عليه من غاز مصافي تكرير البترول ومن منتوجات التكرير الثانوية ومن الغاز الطبيعي ، وقد حل محل الأستيلين في كثير من الصناعات البتروكيميائية. ويتم الحصول على الإيثيلين في الوقت الحاضر من ثلاثة مصادر رئيسة هي :ـ

(أ) الإيثان والبروبان أو لقيم مكوَّن من عدة مكونات مثل سوائل الغاز الطبيعي (NGL) ، وتبلغ نسبة الإيثيلين المنتج من هذا المصدر حوالي ٦٢٪ .

(ب) غازات المصافي (تشتمل على الإيثان والبروبان) ، وتنتج حوالي ٢٥ ٪ إيثيلين .

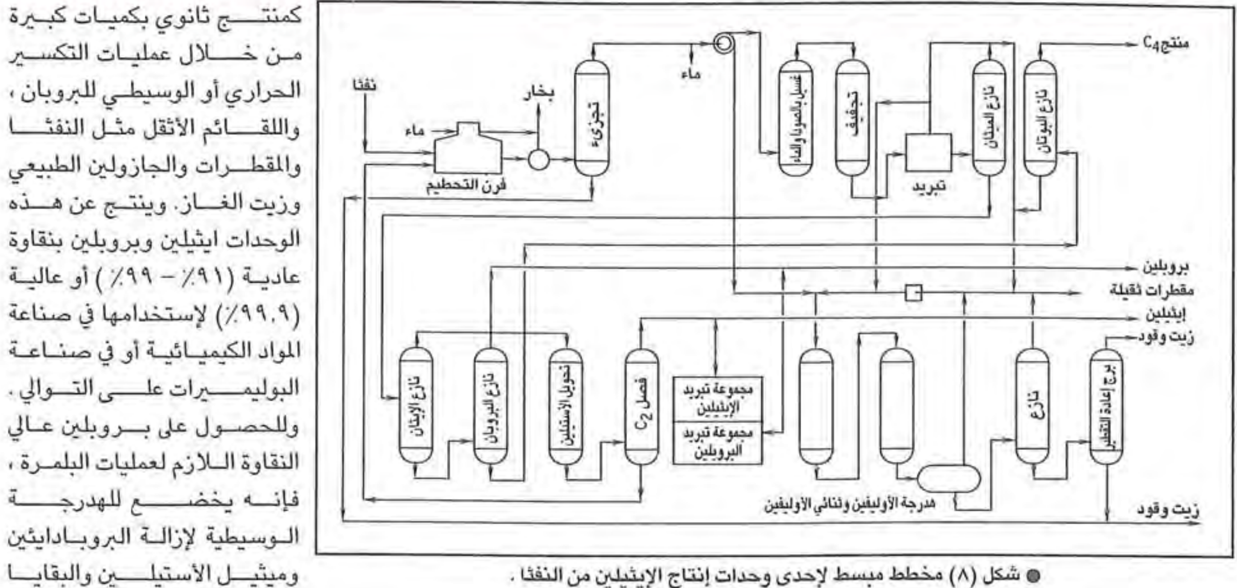
(جـ) النفثا بأنواعها الثلاثة ـ الخفيفة ، المتوسطة ، الثقيلة ـ **وزيت الغاز والجازولين الطبيعي** ، وتعطي أقل نسبة إيثيلين والتي تبلغ حوالي ١٣٪ .

يتوقف استخدام أحد اللقائم المذكورة أعلاه على مدى توفرها في الدولة المصنِّعة ، فعلى سبيل المثال ، الدول الصناعية التي تفتقر إلى الغاز الطبيعي تستخدم النفثا بأنواعها المختلفة الناتجة عن تقطير البترول الخام ، وزيوت الغاز كلقيم.

تتضمن عملية صناعة الإيثيلين ثلاث خطوات رئيسة هي : التكسير ، الإنضغاط ، التنقية ، وكل خطوة من هذه الخطوات تعتمد على اختيار المادة الخام المستخدمة كلقيم ، ويبين شكل (٨) مخططاً لإحدى الوحدات الصناعية لإنتاج الإيثيلين من النفثا .

وبالإضافة إلى الإيثيلين تتكون منتوجات التكسير الأساس من إستيلينات أجزاء C_2 و C_3 وأوليفينات أجزاء C_4 و C_5 و إيثان و ميثان و هيدروجين وبروبان وجازولين و تكسير خام وعطريات ونفثالين و قطران .

يعد الإيثيلين من المشتقات البتروكيميائية الوسطية التي تستخدم كمواد أولية للعديد من المشتقات النهائية. ويبين شكل (٩) أهم إستخدامات الإيثيلين في الصناعات البتروكيميائية :ـ



● شكل (٨) مخطط مبسط لإحدى وحدات إنتاج الإيثيلين من النفثا .

● البروبلين

يـــأتي البروبلين (البروبن) من حيث أهميتـه ـــ فـــي الصناعـــات البتروليـــة والبتروكيميائيـــة ـ في المرتبـة الثالثـة بعد الإيثيلين والبنـــزيـن . وينتج البروبلين في العـالم بكميـات أكبر من الإيثيلين ، غير أن معظم إنتـاجـه لا يستغل في الصنـاعـات البتروكيميـائية ، حيث يستخدم ٥٠٪ منه لإنتـــاج الجازولين وتحسين نوعيته (رفع رقم الأوكتـان) بوسـاطة عمليـات الألكلة و ١٥٪ منـه لإنتـاج البـولي بـروبلين و ٣٥٪ لإنتـاج الأكريلـونتريل وأكسيد البروبلـــين والكحـــول الآيـزوبـــروبيلي وغيرهـــا من المشتقات الأخرى .

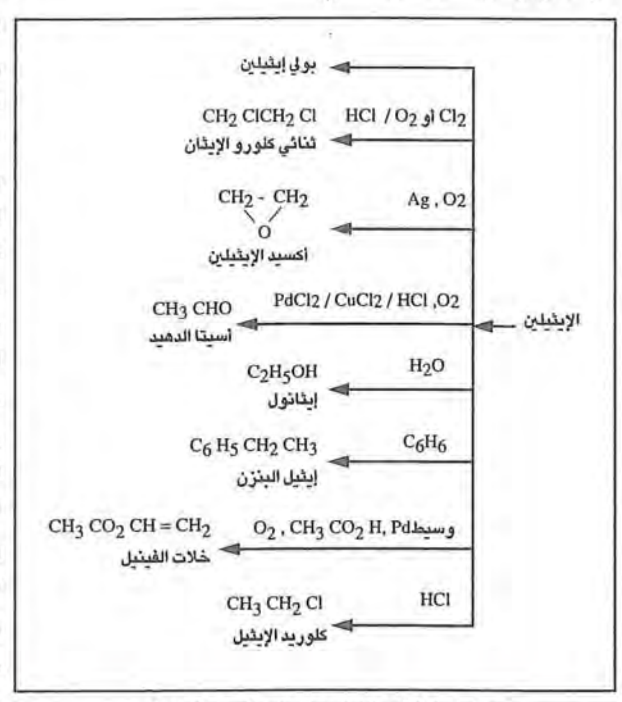
بدأ انتاج البروبلين على نطـاق واسع منذ عـام ١٩٣٩م مع بـدء تطـور الصناعـات البتروليـة لإنتـــاج الجازولـــين والصنـــاعـــات البتروكيميـائيـة في الـدول الصنـاعيـة. ويتم الحصـول عليه في الوقـت الحاضـر كمنتج ثـانـوي من مصدريـن رئيسـين هما : عمليات صناعة الإيثيلين ، وعمليـات صنـاعـة الجازولين بـالإضافـة إلى طـرق أخـرى كعمليـات التكسير الـوسيطي والتفحيم وذلـك على النحو التالي :ـ

(أ) مـــن عمليـات صنـاعـة الإيثيلين : حيث يتم إنتـــاجـــه كمنتـــج ثانوي بكميـات كبـيرة مـن خـــلال عمليـات التكسـير الحراري أو الوسيطـي للبروبان ، واللقـــائم الأثقل مثـل النفثـــا والمقطـرات والجازولين الطبيعي وزيت الغـاز. وينتـج عن هـذه الوحدات ايثيلين وبروبلين بنقاوة عاديـة (٩١٪ – ٩٩٪) أو عاليـة (٩٩,٩٪) لإستخدامها في صناعة المواد الكيميـائيـة أو في صنـاعـة البوليمـــيرات علـــى التـوالي . وللحصـول على بـــروبلين عـالي النقاوة الـلازم لعمليات البلمـرة ، فإنـــه يخضـــع للهدرجـــة الـوسيطية لإزالـة البروبـاداين وميثيـل الأستيلـــين والبقايـــا الخفيفـة ونـزع (C_3) .

(ب) من عمليـات صنـاعـة الجازولين : حيث يتم فصل البروبلين من غـاز المصـافي والجازولين غير المثَبّت النـاتـج من وحـدات التكسير الحراري والـوسيطـي . ويحتـوي تيار البروبان ـ البروبلـين الناتـج من هـذه العمليات على بروبلين بنسبـة تتراوح مابين ٤٠٪ إلى ٦٠٪ ، يستخـدم فـــي صنـــاعـــة الجازولين ، وبعض المواد الكيميائية المعينة. كما يمكن الحصـول من هـذه الـوحـدة على بـروبلين بدرجـة نقاوة تتراوح مـابين ٩٥٪ إلى ٩٩٪ لإستخدامـــه فـــي صناعـــة البولي بروبلين .

(جـ) طـرق أخرى : وذلك كمنتج ثـانوي من عمليـــات التكسير الـوسيطي السـائل لـزيـوت الغاز ، وعمليات التفحيم المتـواني والتفحيم السائل . ويسمى البروبلين الناتج من هـــذه الطـــرق (بـــروبلين التكسير) ، وتتـــراوح نسبتـــه مـا بين ٢ ٪ إلى ١٠ ٪ ، وتعتمد الكمية المنتجة من البروبلين على نوع اللقيم المستخـدم وظروف التكسير ونـوع المنتج المطلوب .

يستخـــدم معظم انتـــاج العـــالم من البروبلين في عمليـــات الألكلـــة والبلمـــرة وتحسين الجازولين ، كما يستخـدم ايضـــاً كـوقـود وللحصـــول على مـواد كيميـائيـة معينة. ويبين شكل (١٠) أهم استخداماته الصناعية.

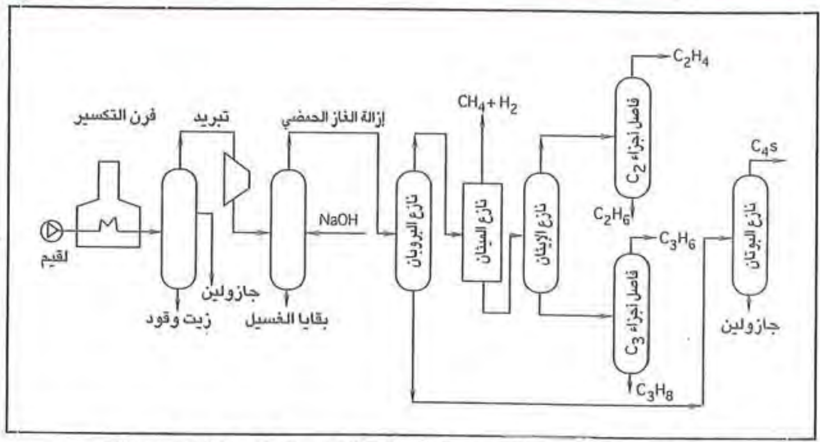


● شكل (٩) أهم التطبيقات الصناعية للإيثيلين .

البوتنات

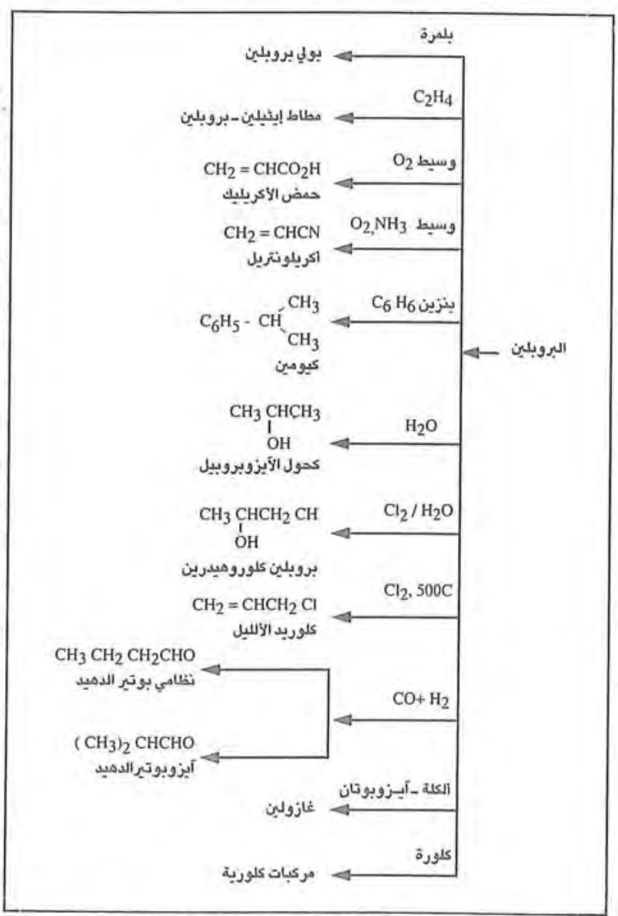
البوتنات (البوتيلينات) عبارة عن مركبات هيدروكربونية أوليفينية غير مشبعة ، وهي غازات عند درجة حرارة الغرفة وتحت الضغط الجوي العادي . ويوجد منها أربعة مماكبات (١ ـ بوتن ، مقرون ـ ٢ ـ بوتن ، مفروق ـ ٢ بوتن ، أيزو بوتن) .

يمكن الحصول على البوتنات كمنتج ثانوي بوساطة ثلاثة طرق رئيسة وذلك كما يلي :-



شكل (١١) مخطط مبسط لإحدى طرق عملية التكسير البخاري لإنتاج البوتنات .

(أ) التكسير الوسيطي والحراري : ومن أهمها طريقة التكسير السائل لزيت الغاز أو النفثا. وينتج عنها ـ إلى جانب البوتنات ـ مزيج من البوتان والآيزوبوتان وقليل من البوتادايئين ومنتوجات أخرى . وتتم هذه الطريقة بتلامس زيت الغاز المبخر جزئياً مع تيار متدفق من الوسيط عند درجة حرارة من ٤٥٠ °م إلى ٥٦٥ °م ، وزمن تلامس يتراوح من ٣ ثواني إلى ٦٠ ثانية ، وضغط من ٢,٥ جو إلى ٤ جو . ومن الوسائط المستخدمة في هذه الطريقة مناخل جزيئية الومينو ـ سيلكات . ويتم فصل جزء البوتان ـ البوتن من المركبات الهيدروكربونية C_3 و C_5 بوساطة عملية التقطير التقليدية . وتختلف طرق التكسير الوسيطي عن الحراري ، حيث ينتج النوع الأول أوليفين متفرع ومنتوجات مشبعة أخرى ذات درجة إنتقاء عالية بسبب آلية الكربنيوم أيون ، أما في النوع الثاني ـ الحراري ـ فلا تظهر إنتقائية عالية بسبب آلية الجذر الحر ، ويكون ١ ـ بوتن هو مماكب البوتن الرئيس.



شكل (١٠) أهم التطبيقات الصناعية للبروبلين .

(ب) التكسير البخاري (التحطيم) : وتُنتقى في هذه العملية ظروف التفاعل لإنتاج أوليفينات خفيفة (ذات وزن جزيئي منخفض) بأكبر مردود ممكن ، وتعتمد كمية البوتيلينات المنتجة على ظروف التفاعل ونوع اللقيم المستخدم . ويبين شكل (١١) إحدى طرق عملية التكسير البخاري لإنتاج البوتنات ، حيث يتم فيها فصل الإيثيلين والبروبلين كمنتوجات رئيسة ، أما البوتنات فيتم الحصول عليها في مزيج مع البوتادايئين ، ونظرا للقيمة الإقتصادية للبوتادايئين فإن فصله يتم عن طريق وحدة الإستعادة التي توجد في وحدات التكسير البخاري.

(جـ) طرق أخرى : وتتم عن طريق عمليتي التفحيم ونزع الهيدروجين حيث تنتج العملية الأولى كميات ثانوية من البوتنات ، وفي العملية الثانية يتم نزع الهيدروجين من نظامي البوتان والأيزو بوتان ، حيث تُعد هذه العملية ـ في بعض البلدان الصناعية ـ مصدر أساس لنظامي البوتنات المستخدمة كمركبات وسطية في إنتاج البوتادايئين .

يستخدم أكثر من نصف إنتاج العالم من البوتنات في عمليات الألكلة والبلمرة وإنتاج الجازولين ، وثلث إنتاجه كوقود ، وحوالي ١٥٪ منه لصناعة مواد كيميائية معينة . ويبين شكلي (١٢ و ١٣) أهم التطبيقات الصناعية لكل من الآيزوبوتن والبوتنات النظامية (١ ـ بوتن و ٢ ـ بوتن) .



● شكل (١٢) أهم التطبيقات الصناعية للآيزوبوتن .

● البوتادايئين

يعد البوتادايئين أحد الأوليفينات ثنائية الرابطة المضاعفة (C_4) وهو من أنشط المركبات الأوليفينية وذلك لاحتوائه على رابطتين مضاعفتين (دايئين) والهيدروجينات الألّيلية ، وبالتالي فإنه يعاني تفاعلات بلمرة ، هدرجة ، إضافة ، أكسدة ، استبدال ، ديلز – آلدر وغيرها من التفاعلات الأخرى ، ويعد أهم منتج في الصناعات البتروكيميائية نظراً لإستخدامه في صناعة البوليمر المشترك بوتادايئين – ستايرين (SBR) ، ويسمى هذا المنتج بالمطاط الصناعي (بونا S).

يتم الحصول على البوتادايئين بوساطة ثلاثة طرق رئيسة هي :–

(أ) نظامي البوتنات بنزع الهيدروجين، وتقدر نسبة الإنتاج منه حوالي ٥٠٪ .

(ب) نظامي البوتان بنزع الهيدروجين ونسبة الإنتاج منه حوالي ٣٥٪ .

(جـ) تكسير المركبات الهيدروكربونية كالنفثا وأجزاء زيت الغاز (بشكل رئيس كمنتج ثانوي من عمليات تصنيع الإيثيلين) وتبلغ نسبة الإنتاج منه حوالي ١٥٪ .

يختلف هذا التوزع بإختلاف ظروف التكسير والطلب المتزايد على الإيثيلين والأوليفينات المنخفضة الأخرى ومدى توفر اللقيم في البلد المصنِّع .

البوتنات النظامية
نزع H_2 ← بوتادايئين
إماهة H_2SO_4 ← كحول ثانوي البوتيل ← نزع H_2 ← ميثيل إيثيل الكيتون
أكسدة وسيطة بالهواء ← بلا ماء حمض الماليئيك
بلمرة فوق H_3PO_4 ← ثنائي وثلاثي البوتن (دايمر وترايمر البوتن)
ألكلة وسيطة مع الفينول ← آيزوبوتيل الفينول
$H_2 + CO$ ← الدهيد أميلي + كحول أميلي

● شكل (١٣) أهم التطبيقات الصناعية للبوتنات النظامية .

ويبين شكل (١٤) أهم التطبيقات الصناعية للبوتادايئين.

● الآيزوبرين

هو أحد الأوليفينات ثنائية الرابطة المضاعفة (C_5) ، يسمى ايضاً ٢– ميثيل – ١، ٣– بوتادايئين أو ٢ – ميثيل ثنائي فينيل ، ومن مماكباته الأقل أهمية صناعياً هي مفروق ومقرون – ١ ، ٣– بنتادايئين (بريلين) . يعد الآيزوبرين – مثل البوتادايئين – مركب شديد الفعالية بسبب وجود الرابطتين المضاعفتين (دايئين) والهيدروجينات الأليلية وعليه فإنه يعاني نفس تفاعلات البوتادايئين .

تم تحضير الآيزوبرين لأول مرة في عام ١٨٦٠م من تحطيم المطاط الطبيعي ، وقد أُكتشف في عام ١٩٠٤م تفاعل بلمرة الآيزوبرين لتحويله إلى مطاط اصطناعي يشبه أو يضاهي المطاط الطبيعي بإستخدام محفِّز زيغلر (Ziegler Catalyst) الذي هو عبارة عن مزيج من أملاح الألمنيوم والتيتانيوم (Ti - Al) ومحفِّز ألكيل الليثيوم .

تم تحضير الآيزوبرين مخبرياً لأول مرة من التكسير الحراري لزيت التربنتين وثنائي البنتن ، وزادت أهميته بعد الحصول عليه من مصادر بتروكيميائية ، حيثُ منه المطاط الإصطناعي بولي (مقرون – ١ ، ٤ – آيزوبرين).

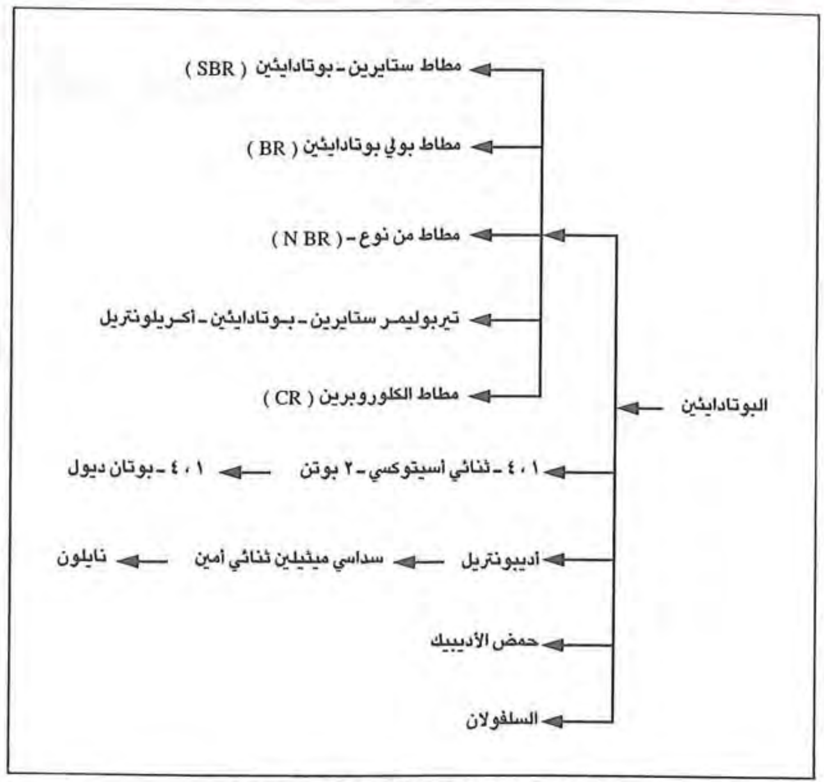
يتم إنتاج الآيزوبرين صناعيا بعدة طرق منها – (معادلات التفاعل شكل ١٥) – مايلي : –

(أ) الأسيتون – الأستيلين : وتعتمد على الأسيتون والأستيلين كمواد أولية وتستخدم حاليا في جنوب أفريقيا ، وتتضمن هذه العملية الخطوات الرئيسة التالية :–

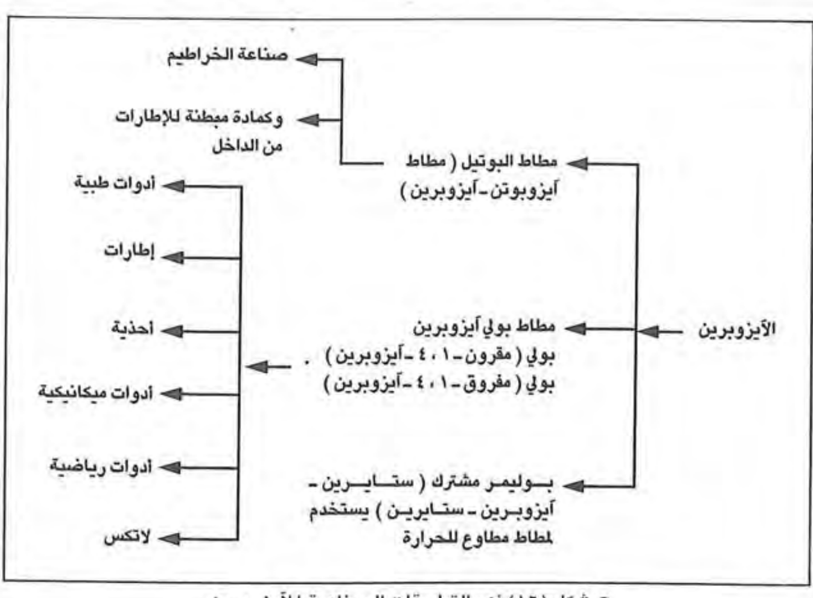
● تفاعل الأستيلين مع الأسيتون ، معادلة التفاعل (١).

	المعادلة
معادلة رقم ١	$CH_3-\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-CH_3 + CH\equiv CH \xrightarrow[\text{١٠ ـ ٤٠ م}]{KOH\ \text{في}\ NH_3\ \text{السائل}} CH_3-\overset{OH}{\underset{CH_3}{C}}-C\equiv CH$ أسيتون ، إستيلين ، ٢ ـ ميثيل ـ ٣ ـ بوتين ـ ٢ ـ أول
معادلة رقم ٢	$CH_3-\overset{OH}{\underset{CH_3}{C}}-C\equiv CH \xrightarrow[\text{٨٠ م}]{H_2\ \text{هدرجة}} CH_3-\overset{OH}{\underset{CH_3}{C}}-CH=CH_2$ ٢ ـ ميثيل ـ ٣ ـ بوتين ـ ٢ ـ أول ، ٢ ـ ميثيل ـ ٣ ـ بوتن ـ ٢ ـ أول
معادلة رقم ٣	$CH_3-\overset{OH}{\underset{CH_3}{C}}-CH=CH_2 \xrightarrow[\text{٢٥٠ م}]{Al_2O_3} CH_2=\overset{CH_3}{C}-CH=CH_2+H_2O$ ٢ ـ ميثيل ـ ٣ ـ بوتن ـ ٢ ـ أول ، الآيزوبرين
معادلة رقم ٤	$CH_3OH + O_2 \longrightarrow HCHO + H_2O$ الميثانول ، الفورمالدهيد
معادلة رقم ٥	$2HCHO + CH_3-\overset{CH_3}{C}=CH_2 \longrightarrow$ ثنائي ميثيل ـ ميتا ـ ديوكسان (H_3C ، H_3C ، O ، O) الفورمالدهيد ، الآيزوبوتلين ، ثنائي ميثيل ـ ميتا ـ ديوكسان
معادلة رقم ٦	ثنائي ميثيل ـ ميتا ـ ديوكسان (H_3C ، H_3C ، O ، O) $\xrightarrow[\text{٢٠٠ ـ ٣٠٠ م}]{H_3PO_4} CH_2=\overset{CH_3}{C}-CH=CH_2+HCHO+H_2O$ ثنائي ميثيل ـ ميتا ـ ديوكسان ، الآيزوبرين
معادلة رقم ٧	$CH_3-\overset{CH_3}{CH}-CH_2-CH_3 \xrightarrow{-H_2} CH_2=\overset{CH_3}{C}-CH=CH_2+CH_3-\overset{CH_3}{C}=CH-CH_3+H_2$ الآيزوبنتان ، الآيزوبرين ، ٢ ـ ميثيل ـ ٢ ـ البوتن
معادلة رقم ٨	$CH_3-\overset{CH_3}{C}=CH-CH_3 \xrightarrow{-H_2} CH_2=\overset{CH_3}{C}-CH=CH_2+H_2$ ٢ ـ ميثيل ـ ٢ ـ البوتن ، الآيزوبرين
معادلة رقم ٩	$CH_2=CH-CH_3 \longrightarrow CH_2=\overset{CH_3}{C}-CH_2-CH_2-CH_3$ البروبلين ، ثنائي البروبلين
معادلة رقم ١٠	$CH_2=\overset{CH_3}{C}-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow[\text{سليكا ـ الومينا}]{H^+\ /\ \text{١٥٠ ـ ٢٠٠ م}} CH_3-\overset{CH_3}{C}=CH-CH_2-CH_3$ ثنائي البروبلين ، ٢ ـ ميثيل ـ ٢ ـ البنتن
معادلة رقم ١١	$CH_3-\overset{CH_3}{C}=CH-CH_2-CH_3 \xrightarrow[\text{٦٥٠ ـ ٨٠٠ م}]{H^+} CH_2=\overset{CH_3}{C}-CH=CH_2+CH_4$ ٢ ـ ميثيل ـ ٢ ـ البنتن ، الآيزوبرين

● شكل (١٥) معادلات التفاعل المستخدمة في إنتاج الآيزوبرين صناعياً.



● شكل (١٤) أهم التطبيقات الصناعية للبوتادايئين .



● شكل (١٦) أهم التطبيقات الصناعية للآيزوبرين .

● هدرجة ٢ - ميثيل - ٣- بوتين - ٢ - أول الناتج بوجود وسيط البلاديوم المحمّل على الألومينا وعند درجة حرارة ٨٠°م وضغط ١٠ جو إلى ٢ - ميثيل - ٣ - بوتن - ٢ - أول ، معادلة التفاعل (٢).

● نزع الماء فوق وسيط من أكسيد الألمنيوم ودرجة حرارة ٢٥٠°م ، معادلة التفاعل (٣) .

(ب) الآيزوبوتلين - الميثانول : وتسمى ايضاً بطريقة الآيزوبوتلين - الفورمالدهيد وتجري وفق الخطوات التالية :-

● أكسدة الميثانول إلى الفورم الدهيد ، معادلة التفاعل (٤) .

● تفاعل الفورم الدهيد مع الآيزوبوتلين وينتج ثنائي ميثيل - ميتا - ديوكسان ، معادلة التفاعل (٥).

● انقسام لثنائي ميثيل - ميتا - ديوكسان في الطور الغازي عند درجة حرارة ٢٠٠ - ٣٠٠°فوق وسيط حمضي من حمض الفوسفور المحّمل على أكسيد الألمنيوم ، معادلة التفاعل (٦).

(جـ) نزع الهيدروجين من أجزاء C_5 : وتتم على خطوتين هما :-

● نزع الهيدروجين من الآيزوبنتان ، معادلة التفاعل (٧) .

● نزع الهيدروجين من ٢ - ميثيل - ٢ - البوتن المتشكل في الخطوة الأولى ، معادلة التفاعل (٨) .

ويمكن أن تتم عملية نزع الهيدروجين بخطوة واحدة وذلك بإستخدام وسيط من Cr_2O_3/Al_2O_3 وعند درجة حرارة ٦٠٠°م وضغط ٧ كيلو باسكال .

(د) من البروبلين : تعتمد هذه الطريقة على البروبلين كمادة أولية وتجرى على ثلاث خطوات هي :-

● بلمرة ثنائية للبروبلين وينتج عنها ثنائي البروبلين ، معادلة التفاعل (٩) .

● تماكب لثنائي البروبلين بوجود وسيط حمضي وعند درجة حرارة ١٥٠ - ٣٠٠°م فوق وسيط من السيليكا - الومينا ، معادلة التفاعل (١٠) .

● تكسير لـ - ٢-ميثيل - ٢ - البنتن بوجود وسيط حمضي من بروميد الهيدروجين وعند درجة حرارة ٦٥٠°م - ٨٠٠°م ، معادلة التفاعل (١١).

يبين شكل (١٦) أهم التطبيقات الصناعية للآيزوبرين .

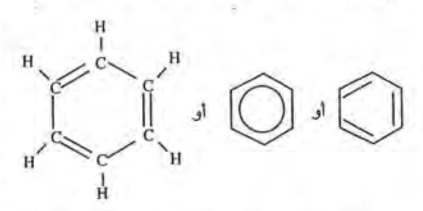
المركبات العطرية

في الصناعات البتروكيميائية

د . وعد زهير الكيالي

المركبات العطرية عبارة عن مجموعة من المركبات الهيدروكربونية التى لها رائحة عطرية (Aroma) نفاذة ، والتى ترتبط فيها ذرات الكربون بعضها مع بعض على شكل حلقة . وهى قد تتكون من حلقة واحدة بسيطة أو عدة حلقات متكاثفة . وقد ترتبط بالحلقة أو الحلقات مجموعات وظيفية (Functional groups) مثل النيترو (NO_2 -) والكاربوكسيل (COOH -) والامين (NH_2 -) والهيدروكسيل (OH -) أو ذرات هالوجينية (F,Cl,Br, I) و / أو سلاسل هيدروكربونية جانبية مشبعة أو غير مشبعة .

يعد البنزين أهم وأبسط المركبات العطرية في الصناعات البتروكيميائية ويتكون من ست ذرات كربون وست ذرات هيدروجين (C_6H_6) تشكل فيما بينها حلقة سداسية تحوى ثلاث روابط كربون - كربون مضاعفة (C = C) وثلاث روابط كربون - كربون أحادية (C - C) وست روابط أحادية من الكربون والهيدروجين (C- H) ويمكن تمثيل البنزين بإحدى الصيغ البنائية التالية : -



وتتبادل روابط الكربون الثنائية والأحادية فيما بينها مشكلة صيغتين طنينيتين(Resonance) تسمى صيغ كيكوليه (Kekule) وذلك كما يلي : -



عند دراسة بنية البنزين وجد بأن نسبة الهيدروجين للكربون (H/C) للبنزين ومشتقاته تشير إلى أن حلقة البنزين ينبغي أن تشكل روابط مضاعفة دون أن تبدي خواصاً أوليفينية نموذجية كسرعة الأكسدة والبلمرة وتفاعلات الضم ، وقد عرف عدم النشاط تجاه هذه التفاعلات بالصفة العطرية . كما وجد أيضاً بأن حلقة البنزين تتمتع بثبات كيميائي حراري غير متوقع يعبر عنه بالصفة الطنينية لذلك يمكن تعريف الصفة العطرية بالقدرة الطنينية الكبيرة .

يلي البنزين من حيث الأهمية فى الصناعات البتروكيميائية التولووين والزايلينات بأنواعها ومركبات ألكيل البنزين الأخرى (إيثيل البنزين ، الكيومين ، ثلاثي ورباعي ميثيل البنزين) ، شكل (١)، و يوضح الجدول (١) الخواص الفيزيائية للمركبات العطرية المذكورة .

وهناك مركبات عطرية أخرى ولكنها تعد أقل أهمية في الصناعات البتروكيميائية ومنها النفثالين ($C_{10}H_8$) والانتراسين ($C_{14}H_{10}$) ، شكل (٢) ، ومشتقاتهما .

تعد تفاعلات الإستبدال فى ثبات الحلقة العطرية من أهم الخواص الكيميائية للعطريات حيث يمكن استخدامها في إنتاج الكيتونات والألدهيدات والفينولات والأمينات والأحماض العطرية والمركبات العطرية المهلجنة .

تستخدم المركبات العطرية فى العديد من الصناعات البتروكيميائية مثل صناعة الألياف والبلاستيك والأصبغة والمنظفات والدهانات والمبيدات الحشرية والمواد الصيدلانية (العقاقير) والمذيبات وغيرها من الإستخدامات الأخرى .

يعد النفط المصدر الأساس للمركبات العطرية حيث تتراوح نسبتها فيه ما بين ١٠٪ إلى ١٥٪ وقد أمكن الكشف عن وجود المواد العطرية في الجزء الجازوليني والأجزاء الثقيلة المقطرة من النفط . وتتألف الأجزاء النفطية التي تغلي عند درجة حرارة أقل من ٢٠٠°م (الجازولين والنفثا) بشكل رئيس من البنزين والتولووين والزايلينات ويرمز لها بـ (BTX) بالإضافة إلى العطريات الأثقل ذات التسع والعشر ذرات كربون .

فصل المركبات العطرية

يتم فصل المركبات العطرية باستخدام طريقة التقطير الإستخلاصي وذلك بإجراء تقطير تجزيئي للنفثا في عمود تجزئة أولي بوجود مذيب يعمل على إزاحة المكونات العطرية من النفط ، ثم يفصل المذيب ويعالج الناتج بحامض الكبريتيك بوجود مادةمحفزة (Catalyst) للحصول على عطريات ذات درجة نقاوة عالية . ومن الطرق المستخدمة في هذا المجال طريقة أودكس (Udex) ، وهي طريقة يتم فيها ضخ خامات التغذية المعالجة مسبقا مع المذيب في برج لفصل المركبات الاليفاتية والعطرية بتيار معاكس ثم يستخلص المذيب في برج التغذية لإعادة إستعماله وبعد

ذلك يعالج الناتج بعد الإستخلاص بالمحفز، ثم تجرى عملية تقطير لفصل العطريات وذلك عند درجة حرارة منخفضة نسبياً (١٢٠ْم) وضغط عال بشكل كاف للحفاظ على الطور السائل في عملية الإستخلاص . ومن المذيبات المستخدمة في إستخلاص العطريات مزيج مؤلف من ماء (٨٪ ـ ١٠٪) وثنائي ايثيلين جليكول (٩٠٪ ـ ٩٢٪) .

تعد مادة السيليكاجل (Silica Gel) إحدى المواد المحفزة المستخدمة لفصل المركبات العطرية بسبب إحتوائها على فجوات ذات خواص إنتقائية تعمل على إزاحة وحمل مركبات كيميائية معينة من المزائج الهيدروكربونية ، ويتم إزاحة العطريات بعد امتزازها على السيليكاجل بإضافة مذيب .

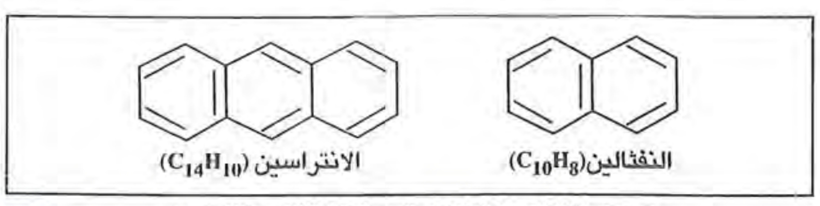
C_6H_6 بنزين — C_7H_8 تولووين

C_8H_{10}: إيثيل البنزين، بارا-زايلين، ميتا-زايلين، أورثو-زايلين

C_9H_{12}: كيومين، ١،٢،٤-، ١،٢،٣-، ١،٣،٥- ثلاثي ميثيل البنزين

$C_{10}H_{14}$: سيمين، ١،٢،٣،٤-، ١،٢،٤،٥-، ١،٢،٣،٥- رباعي ميثيل البنزين

● شكل (١) الصيغ البنائية والجزيئية للمركبات العطرية الهامة في الصناعات البتروكيميائية (٦ ـ ١٠ ذرات كربون).



● شكل (٢) الصيغ البنائية والجزيئية للنفثالين والأنتراسين .

تصنيع المركبات العطرية من النفط

يمكن إجراء عمليات مختلفة على الأجزاء النفطية المنفصلة بالتقطير بهدف زيادة نسبة المركبات العطرية ومن الطرق المستخدمة في هذا المجال ما يلي :ـ

١ ـ إعادة تشكيل حفزي للنفثا

وتتم بوجود محفز معدني محمول على أكسيد الألمنيوم أو سيليكات الألمنيوم حيث تتم تفاعلات نزع هيدروجين من الألكانات الحلقية وتفاعلات تحلق منزوع الهيدروجين للألكانات يقوم فيها المعدن بدور المحفز لهذه الأنواع من التفاعلات ، على حين يكون دور الألومينا حفز تفاعلات التماكب والبلمرة ، وتتم هذه التفاعلات كما يلي :ـ

(أ) نزع الهيدروجين

هكسان حلقي ← بنزين $+ 3H_2$

(ب) تفاعل تحلق منزوع الهيدروجين

$CH_3(CH_2)_5CH_3$ ← ← تولووين $+ 4H_2$

(جـ) تفاعل تماكب منزوع الهيدروجين

← $+ 3H_2$

يرافق المركبات العطرية المنتجة بوساطة إعادة التشكيل الحفزي وجود ألكانات حلقية وألكانات لم يكتمل تحويلها ولها درجات غليان قريبة من درجة غليان العطريات المنتجة ، وعليه لا يمكن فصل هذه الشوائب بالتقطير ، وبدلاً عن ذلك يمكن تطبيق طرق أخرى كالإستخلاص الإنتقائي بالمذيبات ، ومن أهم المذيبات

الخاصية / المركب	البنزين	التولووين	إيثيل بنزين	الزايلينات: بارا - زايلين	ميتا - زايلين	اورثو - زايلين
ذرات الكربون	٦	٧	٨	٨	٨	٨
الصيغة الجزيئية	C_6H_6	$C_6H_5CH_3$	$C_6H_5C_2H_5$	$C_6H_4(CH_3)_2$	$C_6H_4(CH_3)_2$	$C_6H_4(CH_3)_2$
الصيغة البنائية		CH_3	C_2H_5	CH_3 / CH_3	CH_3 / CH_3	CH_3 / CH_3
درجة الغليان (°م)	٨٠,٢	١١٠,٦٣	١٣٦,١٩	١٣٨,٣٥	١٣٩,١	١٤٤,٤
درجة التجمد (°م)	٥,٥٣	-٩٤,٩٩	-٩٤,٩٨	١٣,٢٦	-٤٧,٩	-٢٥,٢
الكثافة (جم / سم٣ - ٢٠°م)	٠,٨٧٩	٠,٨٦٦٩	,٨٦٧٠	,٨٦١٠	,٨٦٤٢	,٨٨٠٢
نقطة الوميض (°م)	١١,١	٤,٤	١٥	٢٥	١٧	٢٥
درجة الإشتعال (°م)	٥٨٠	٥٣٦	٤٣٢,٢	٥٣٠	٥٣٠	٥٣٠
حرارة الإحتراق (سعر / جم)	-٩٩٦٨	-٩٦٨٦	—	-٩٧٥٥	-٩٧٥٢	-٩٧٥٥
حدود الإنفجار (٪)	٨-١,٤	٦,٧ — ١,٤	٦,٨ — ١,٢	٧ — ١,١	٦ — ١	٧ — ١,١

● جدول (١) الصفات الفيزيائية للبنزين ، التولووين ، إيثيل البنزين ، الزايلينات .

المستخدمـة السولفـولان و ثنائي إيثيل جليكـــول و رباعي إثيلين جليكول و ثنائي ميثيل ســولفــوكسيد وفــورميل مــورفيلين التي تستطيع إذابـة الفحوم الهيـدروجينية العطرية على حين تبقى الألكانات والألكانات الحلقية غير ذائبة .

٢ ـ التحلل الحراري للجازولين

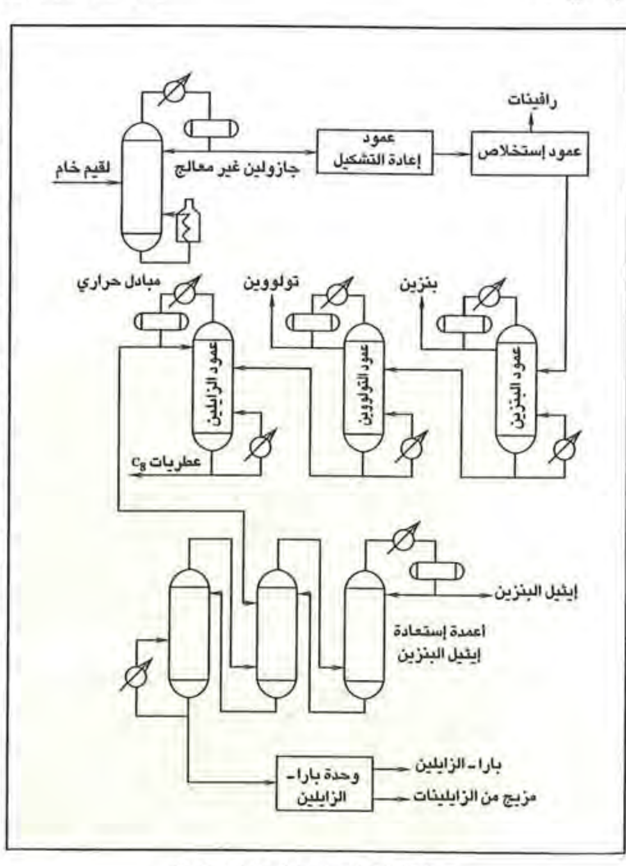
يعـد التحلل الحراري للجـازولين أحـد الطـرق الهامـــة للحصـول على المركبـات العطـــريـــة ، شكـل (٣) وتختلف نسبــة العطريات المنتجة بهذه الطـريقة عن المنتجة مـــن إعـــادة التشكيـل الحفـــزي للنفثـا ، جدول (٢) .

تُـرافق العطــريـــات النـاتجة بـالتحلل الحراري للجازولين بالألكنـات والدايئينات التي تمتلك درجة ذوبان مـرتفعة في المذيبات المستخدمـة في إستخلاص العطـريات لذلك

المركب	إعادة التشكيل الحفزي ٪	التحلل الحراري ٪
بنزين	١٦	٥٣
تولووين	٤٧	٣٠
زايلينات	٣٧	١٧

● جدول (٢) النسبة المئوية للعطريات حسب طريقة الانتاج .

تتم هدرجـة هذه المركبات انتقائيـاً لتتحول إلى ألكانات قبل إجـراء عمليات الإستخلاص بالمذيبات .



● شكل (٣) مخطط فصل العطريات .

إنتاج وإستخدام العطريات

تخضع المركبـات العطـريـة المفصـولـة بوساطـة عمليتى التشكيل الحفزي والتحلل الحراري لعمليات فصل وتنقيـة ، كما يمكن تحويل المركب المعني إلى مركب آخر بموجب عمليـات فيزيـائيـة وتفـاعلات كيميـائيـة مختلفـة، وعليه فإن مجالات إستخـدام كل مـركب يختلف عن الآخر ، ويمكن الإشـارة إلى أهم المركبـات العطـريـة المستخـدمـة في الصناعات البتروكيميائيـة من حيث إنتاجها وإستخدامها وذلك كما يلي :ـ

● البـنـزيـــن

ســائل هيدروكـربوني متطـاير ، قـابل للالتهـاب ، عديم اللون ذو رائحة عطـرية . عـديم الـذوبان في الماء وقـابل للـذوبـان في معظم المذيبـات العضويـة ، ويعدِ البنـزين فعالاً من النـاحية الكيميائيـة حيث يدخل في العديد من تفاعلات الإستبدال .

يتم فصل البنـزين عن باقي العطـريات الأخـرى المرافقة لـه أثناء عمليـات إعادة التشكيل الحفـــزي للنفثـــا أو التحلل الحراري للجازولين وذلــك بالتقطـــير الأزيوتـــروبـــي بوجود الميثانول .

يمكـــن زيـــادة إنتـــاج البنـــزين بتحـويـل المركبـات العطـريـة الأخـرى كـالتـــولـــووين والزايلينات بـوجود الهيـدروجين فـوق حـافز أو بطـريقـة المعـالجة الحراريـة للتـولـووين ، شكل (٤) ، والتي تتضمن تفـاعلات هـدرجـة ونـــزع ألكيـل وذلك حسب المعـــادلات الآتية :ـ

$$C_6H_5CH_3 + H_2 \longrightarrow C_6H_6 + CH_4$$

تولووين + H_2 ← بنزين + ميثان

$$2\,C_6H_5CH_3 \rightleftharpoons C_6H_6 + C_6H_4(CH_3)_2$$

2 تولووين ⇌ بنزين + زايلينات

يستخدم البنزين للحصـول على العديد من المركبات الكيميائية المستخدمة في العديد من الصناعات ، شكل (٥) .

التولووين

سـائل هيدروكـربـوني متطـاير قـابل للإلتهاب عديم اللون ذو رائحة عطرية.

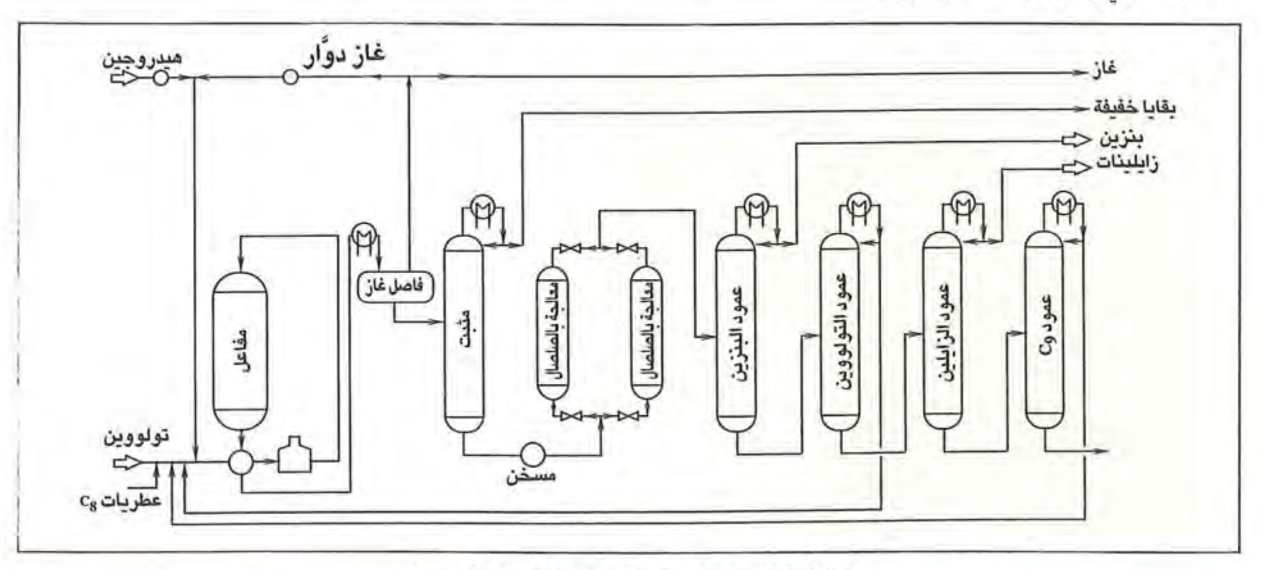
يتم فصل التــولـــووين من القطــارة الناتجة عـن إعادة التشكيل الحفـزي للنفثا باستخـدام التقطير الأزيوتـروبي و التقطير الإستخلاصي و الإستخـلاص بالمذيبـات أو بطـــريقـــة الإدمصـــــاص الإنتقـــائي على السيليكاجل .

بدأ استخـدام التولـووين خلال الحرب العـالميـة الأولى في تحضير مــركب ثـلاثي نتروتـولووين المستخدم كمادة متفجـرة ، وحاليـا يمكن إستخدامـه كمذيب في العـديد من الصنـاعات الكيميائيـة وكذلـك في إنتاج العـديـد من المركبـات البتروكيميـائيـة مثل تحضير ثنـائي أيـزوسيـانـــات وكلـوريـد

بنزين +

- $CH_2=CH_2$ → ستايرين ($C_6H_5CH=CH_2$) → بولي ستايرين → مطاط صناعي
- H_2 → هكسان حلقي → نايلون ٦٦
- $CH_2=CHCH_3$ → كيومين ($C_6H_5CH(CH_3)_2$) $\xrightarrow{O_2}$ $C_6H_5C(CH_3)_2OOH$ $\xrightarrow{H^+}$ فينول (C_6H_5OH) + اسيتون ($(CH_3)_2CO$)؛ فينول → راتنجات حرارية ، مواد لاصقة
- $CH_{12}H_{24}/HF$ → دوتسيل البنزين ($C_6H_5C_{12}H_{25}$) $\xrightarrow{(I)H_2SO_4,\ (II)NaOH}$ $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$ → منظفات
- HNO_3/H_2SO_4 → نيتروبنزين ($C_6H_5NO_2$) $\xrightarrow{H_2}$ انيلين ($C_6H_5NH_2$) → أصبغة ، مواد مطاطية بولي يوريثان
- O_2 → بلاماء حامض الماليئيك → راتنجات ، مبيدات حشرية بوليمرات
- Cl_2 → كلورو بنزين (C_6H_5Cl) → د . د . ت

● شكل (٥) انتاج المركبات البتروكيميائية من البنزين .



● شكل (٤) مخطط الحصول على البنزين من التولووين .

تولووين + CH_3

HNO_3 / H_2SO_4 ← NO_2 ، NO_2 ← H_2 ← NH_2 ، NH_2 ← NOCL ← NCO ، NCO

بولي يوريثان
(مطاط، أغطية سطوح، ألياف)

O_2 ← COH ← COOH ← كابرولاكتام، نايلون ٦٠ حامض تيرفثاليك

بنزالدهيد حامض البنزويك

$CH_2=CH_2$ / $-H_2$ ← $CH=CH_2$ ← بوليمرات

Cl_2 ← CH_2Cl ← $CHCl_2$ ← CCl_3 ← حامض البنزويك بنزالدهيد

كلوريد البنزيل كلوريد البنزال ثلاثي كلوريد البنزو

● شكل (٦) انتاج المركبات البتروكيميائية من التولووين .

البنـــزيل وميثيل ستـــايـــرين وحـــامض التيرفثاليك وحامض البنزويك ، شكل (٦).

● الزايلينات

مركبـات عطريـة سائلـة عديمـة اللون ومتطـايرة ، قـابلة لـلإلتهـاب تتواجـد على شكل ثـــلاث ممـــاكبـــات حسب مـــواقع المتبادلات الميثيلية (Methyl groups) ، وتنتج هذه المماكبات بنسب متنوعة حسب عمليات الفصل ، ويـــوضح الجـــدول (٣) النسب

المركب	إعادة التشكيل الحفزي ٪	التحلل الحراري ٪
ايثيل بنزين	٢٥ _ ١٥	٥٠ _ ٣٥
بارا ـ زايلين	٢٢ _ ١٢	١٤ _ ١١
ميتا ـ زايلين	٤٥ _ ٣٥	٣٣ _ ٢٥
اورثو ـ زايلين	٢٥ _ ١٥	٢٠ _ ١٣

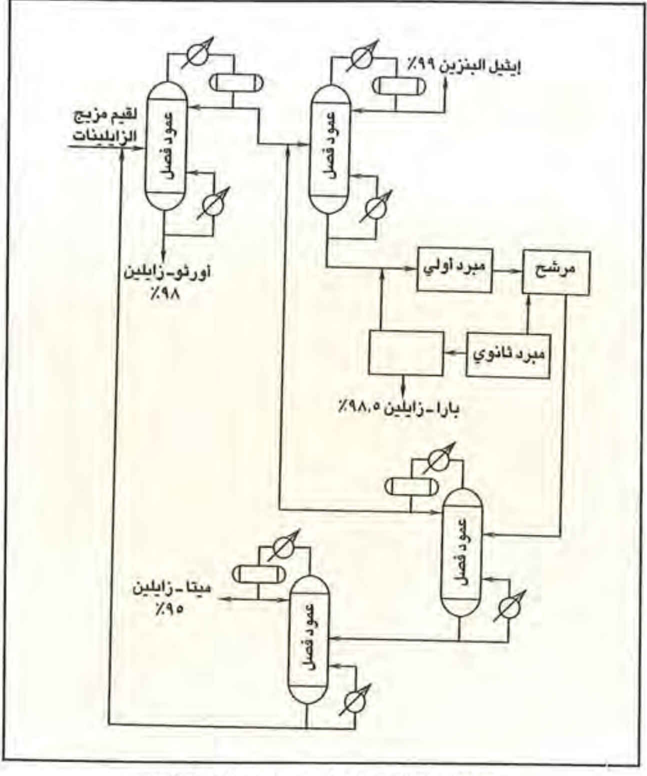
● جدول (٣) النسبة المئوية للزايلينات حسب طريقة الإنتاج .

النـــــاتجة مـن عمليـات إعــادة التشكيل الحفزي والتحلل الحراري للجازولين .

تعـد عمليــة فصل الـزايلينات بعضـها عن بعض عملية صعبة نوعا ما وذلـك لتقارب درجات غليـانها ، غير أنـــه يمكن فصل الأورثـــو ـ زايلين بــالتقطير لإمتـلاكه درجـة غليـــان أعلى من المماكبات الأخرى ، أمــــا إيثيـل البنـــزين فيمكن فصلـــه أيضـــا بالتقطير ولكن تعد عملية الفصل هذه مكلفة اقتصاديـاً لتقارب درجة غليانـه من درجات غليان الميتا ـ زايلين والبارا ـ زايلين.

ليس من السهل فصل ميتـا ـ زايلين عن بـارا ـ زايلـين بالتقطـــير لتقـارب درجـات غليانهما (الفرق درجة مئوية واحدة) لذلك تطبق طـريقـة التبلور التجـزيئي حيث أنـه عنـدمـا يبرد مزيج العطـريـات ذات الثمان ذرات كـربـون (C 8) فإن بـارا ــ زايلين يتبلور أولا فيتم فصله ثم تعـاد بلورته مرة أخـرى للحصــول عليـه نقيـاً ، كما يمكن إستخـدام طـريقـة الإمتـزاز الإنتقـائي على مـادة صلبـة تتبعهــا عمليـة إستخـلاص بـالمذيب أو تقطير إستخـلاصي . وقـد أمكن بهذه الطريقـة فصل البـارا ـ زايلين بـدرجة نقاوة ٩٩,٥٪ ، ويوضح شكل (٧) مخطط فصل الـــزايلينـــات بـاستخـــدام التقطير والتبلور .

يمكن زيادة إنتاج كل من أورثو ـ وبارا ـ زايلين وذلك بـاخضـاع مزيج من العطريات



● شكل (٧) مخطط فصل وتبلور الزايلينات .

ذات الثمان ذرات كربون إلى عملية تماكب حيث يتميز ميتا ــ زايلين بقدرته على ضم بروتون بشكل أسهل من باقي الماكبات الأخرى و يتم تماكب الميتا ـ زايلين في الطور السائل بوجود ثلاثي فلوريد البورون وفلوريد الهيدروجين عند درجة حرارة ٥٠٠°م يتشكل كاتيون (Cation) ثم يلي ذلك سلسلة من تفاعلات انزياح المتبادلات الميثيلية (٢،١) وذلك كما موضح في شكل (٨).

يتم فصل معقد ميتا ـ زايلين عن أورثو ـ وبارا ـ زايلين بالتقطير ثم بتطبيق طريقة التبلور التجزيئي يمكن فصل بارازيلين عن أورثوزايلين .

بالإضافة إلى تفاعلات التماكب المذكورة فإن قسماً من المركبات قد يخضع إلى تفاعل إعادة ترتيب بين الجزيئات (Disproportionation) ينجم عنها تكوين التولووين ومتعدد ميثيل البنزين ، كما يمكن الحصول على الزايلينات من تفاعل إيثيل البنزين في الطور البخاري مع الهيدروجين فوق حافز ثنائي المراكز الفعالة من أجل تفاعل التماكب وتفاعل نزع الهيدروجين (معدن) يؤدى إلى تشكل الألكين الحلقي الذي يتحول بدوره إلى زايلينات .

تستخدم الزايلينات في إنتاج أحماض الفثاليك التي يمكن إستخدامها في العديد من الصناعات البتروكيميائية ، ويتم ذلك بأكسدة الماكبات الزايلينية في الطور البخاري عند درجات حرارة مرتفعة فوق حافز معدني محمول على أكسيد الفاناديوم وذلك كما موضح في شكل (٩) .

إسم المركب	درجة الغليان/مْ	درجة التجمد/مْ	النسبة المئوية في C_9
آيزوبروبيل البنزين	١٥٢،٤٠	٩٦،٠-	٠،٢
بروبيل البنزين	١٥٩،٢٢	٩٩،٥-	—
١ ـ ميثيل ـ٣ ـ ايثيل البنزين	١٦١،٥٠	٩٥،٠-	٧،٤
١ ـ ميثيل ـ ٤ ـ ايثيل البنزين	١٦٢،٥٠	٦٣،٧-	٣،٤
١، ٣، ٥ ـ ثلاثي ميثيل البنزين	١٦٤،٦٠	٤٤،٨-	١٠،٥
١ ـ ميثيل ـ ٢ ـ إيثيل البنزين	١٦٥،١٠	٨٨،١-	٣،٥
١، ٢، ٤ ـ ثلاثي ميثيل البنزين	١٦٩،١٧	٤٤،١-	٤٢،٤
١، ٢، ٣ ـ ثلاثي ميثيل البنزين	١٧٦،١٠	٢٥،٤-	٧،٨

● جدول (٤) أهم مركبات العطريات الثقيلة وخواصها الفيزيائية .

● العطريات الثقيلة

تعد العطريات ذات التسع والعشر ذرات كربون من أهم المركبات العطرية في الصناعات البتروكميائية ، ويوضح الجدول (٤) تلك المركبات وخواصها الفيزيائية .

يعد ٤،٢،١ ــ ثلاثي ميثيل البنزين من أهم المركبات العطرية ذات التسع ذرات كربون ، ويمكن فصله بالتقطير بدرجة نقاوة تصل إلى ٩٥٪ . تستخدم العطريات الثقيلة ذات التسع ذرات كربون في صناعة الدهانات كمذيبات أو يتم أكسدتها في الطور البخاري بوجود البروم فتتحول إلى مركبات كربوكسية تستخدم في صناعة الراتنجات الألكيدية (Alkyls) ، وهي تحدث نتيجة تفاعلات تكاثف بين أحماض وكحولات متعددة الوظائف مثل تفاعل بلا ماء حامض الفثاليك مع الجليسرول حيث تتشكل الإستيرات (Esters) وتتكاثف مع بعضها لتعطي بوليمرات متعارضة .

● شكل (٨) تفاعلات التماكب في الزايلينات .

● شكل (٩) أكسدة الماكبات الزايلينية .

المفاعلات البتروكيميائية وعمليات التصنيع

م. عبد الله عبدالعزيز الموسى

يمثل قطاع الصناعات البتروكيميائية جزءاً من الصناعات الكيميائية الذي يُعنى بإيجاد منتجات كيميائية من مواد خام ذات أصل نفطي ، ولذلك فإن عمليات تصنيع البتروكيميائيات تعد الأرضية المشتركة التي يلتقي عليها كل من الصناعات النفطية والصناعات الكيميائية ، حيث يضيف كل قطاع إلى الآخر مزايا جديدة وينتج في ذلك كيان جديد مستقل إلى حد ما عن كلا الأصلين.



تتميز العمليات الصناعية النفطية بأن لها ملامحها الخاصة ، فهي في حالة سائله وذات أحجام إنتاجية كبيرة ومتعددة ، فعلى سبيل المثال قد تستهلك مصفاة ذات حجم متوسط من خمسة إلى عشرة ملايين طن من الزيت الخام سنوياً ، ولذلك فإن سعة وحدات معمل التكرير تعد هائلة بمقياس معظم الصناعات لأنها تحتوي مجموعة كبيرة من الأنابيب والخزانات لمعالجة المواد الخام والمنتجات.

عمليات التصنيع

تمر المواد البتروكيميائية الأولية منذ دخولها المصنع كمواد خام وحتى خروجها منه كمنتجات نهائية بعدة مراحل منها ما يلي :-

١- تهيئة المواد الخام : تشمل هذه المرحلة عمليات النقل والتقطيع والتكسير والسحق وكذلك عمليات الإذابة والانصهار والتبخر والتسامي (Sublimation) وغيرها.

٢- التجميع : وتتمثل في عمليات تجميع أجزاء الخامات من خلال الخلط والتعجين واللف.

٣- زيادة الحركة : وتتمثل في عمليات زيادة حركة دقائق المواد فيما بينها باستعمال الطاقة الحرارية أو الميكانيكية وغيرها من أنواع الطاقة المختلفة.

٤- التنشيط : وتتمثل في تنشيط المواد المتفاعلة باستعمال المحفزات وإجراء التفاعل الكيميائي .

٥- نقل الحرارة : وتتمثل في عمليات نقل الحرارة من خلال امتصاص الطاقة بغرض التسخين والتبريد والتكييف.

٦- الفصل : وتتمثل في عمليات فصل المواد عن بعضها البعض.

٧- اختيار الشكل : وتتمثل في عمليات اختيار الشكل الفيزيائي للمنتج النهائي وذلك بتحويله إلى بلورات أو مسحوق أو قطع بأحجام مختلفة.

وليس بالضرورة توافر جميع هذه المراحل في مصنع للبتروكيمائيات ولكن حسب الحاجة، ويوضح الشكل (١) مثالاً لتسلسل المراحل الصناعية في إنتاج مادة ميثيل ثالثي بوتيل الإيثر (MTBE) .

وتعد العمليات الكيميائية الأساس في الصناعات البتروكيميائية وهي تجري في مفاعلات كيميائية تختلف باختلاف المواد الخام والمنتج النهائي .

وهناك طريقتان رئيستان لإنجاز العمليات الكيميائية عموماً ، الطريقة المتقطعة أو ذات الدفعة (Batch Process) ، والطريقة المستمرة (Continuous). تتم الطريقة الأولى بوضع المواد المتفاعلة في وعاء التفاعل على شكل دفعة واحدة ، وبعد إتمام التفاعل تفرغ المنتجات النهائية وتجري عليها عمليات الفصل اللاحقة ، أما في العمليات المستمرة فإن المواد الأولية تدخل بصورة مستمرة إلى المفاعل مع سحب المواد الناتجة بصورة مستمرة أيضاً إلى أجهزة الفصل المتصلة بالمفاعل . وتمتاز العمليات المستمرة عن العمليات المتقطعة بمزايا عديدة منها مايلي : -

* سهولة وقلة تكاليف التحكم الآلي (Automatic Control) في العلميات المستمره منه في المتقطعة.

* ترشيد الطاقة وجعلها أكثر فاعلية إذ يسهل مثلاً الحصول على الطاقة اللازمة لتسخين مادة التغذية عن طريق التبادل الحراري (Heat Exchange) مع المواد الناتجة الساخنة، إذ تبرد الأخيرة بانتقال الحرارة منها إلى مادة التغذية. كذلك يمكن استخدام حرارة المنتجات في توليد بخار الماء اللازم لبعض العمليات الأخرى.

* زمن التفاعل (Reaction Time) أقصر بكثير من زمن التفاعل في النظام المتقطع .

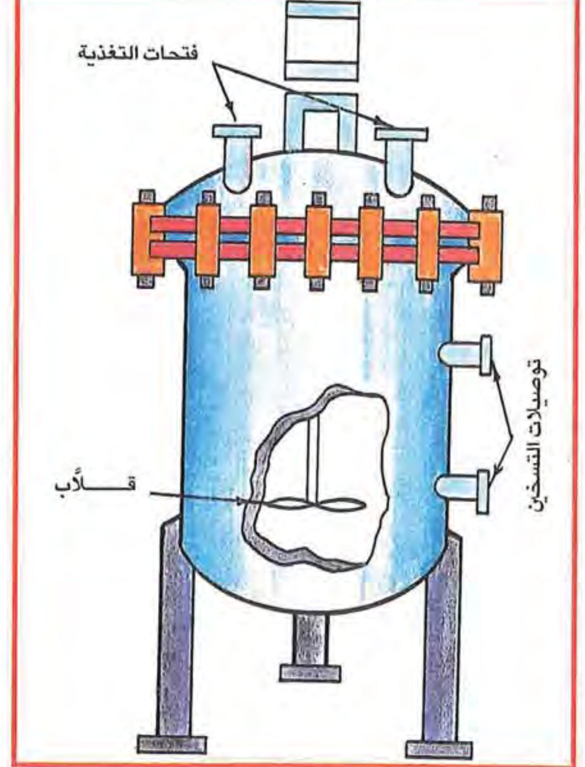
ومن ما تقدم من مزايا في العمليات المستمرة ، فإن للعمليات المتقطعة بعض المزايا منها أن هناك بعض العمليات البتروكيميائية لايمكن إجراؤها من الناحية الهندسية في مفاعلات مستمرة ، مثل عملية البلمرة المعلقة (Suspension Polymerization) حيث تكون مادة التغذية عبارة عن حبيبات تتراوح مابين ٠,١ إلى ١,٠ مليمتر معلقة في المذيب وبالتالي يكون ضخها بالمضخات غير ممكن ، وزيادة على ذلك فإن تكلفة تطوير العمليات المستمرة مقارنة بالعمليات المتقطعة مرتفعة.

أنواع المفاعلات

تجري التفاعلات الكيميائية في المجالات الصناعية عند مدى واسع من درجات الحرارة مابين ١٨٥°م إلى ٢٠٠٠م° ، لذلك يحتاج مصممي المفاعلات الكيميائية إلى معرفة جيدة ودقيقة لعوامل عديدة مثل حالات المادة والمحتوى الحراري للمواد الداخلة والناتجة عن التفاعل الكيميائي ودرجة الحرارة والضغط وسرعة التفاعل ، وطرق سيره وإنجازه بالطريقة المتقطعة أو المستمرة والمحفزات المستخدمة ، وطبيعة المعادن ، وسبائكها المستعملة في تركيب المحفزات والمفاعلات ومعداتها وغيرها . وعلى هذا الأساس يعد تصنيف المفاعلات الكيميائية المستخدمة في المجالات التقنية عملية معقدة وصعبة وليس كما هو الحال في العمليات الفيزيائية الآلية التي تؤدّى في الغالب عند درجات الحرارة الاعتيادية. ويمكن تصنيف المفاعلات الكيميائية إلى الأنواع التالية :-

المفاعلات ذات الدفعة

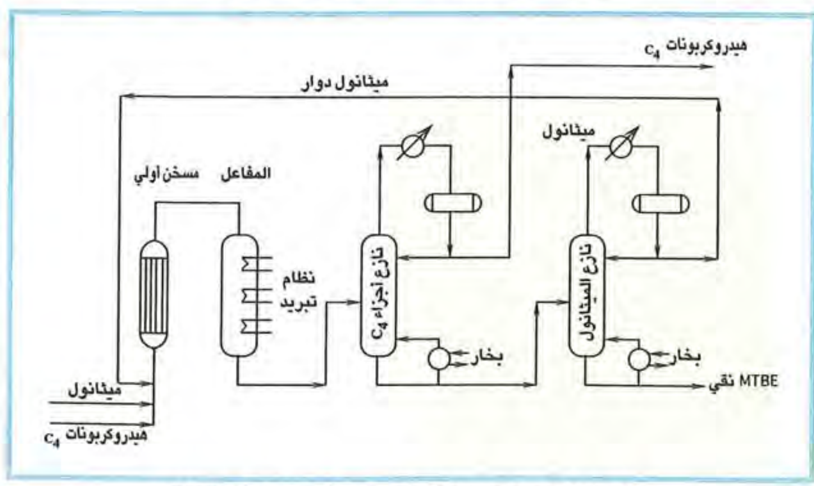
يتم في المفاعل ذي الدفعة (Batch Reactor) إضافة المواد الداخلة في التفاعل - وبكمياتها المطلوبة - دفعة واحدة ، شكل(٢) ثم تُسخّن إلى درجة الحرارة المناسبة لسير التفاعل مع التقليب خلال فترة زمنية تناسب معدل التفاعل الكيميائي. ويستخدم هذا النوع من المفاعلات عندما تكون الكميات الإنتاجيةصغيرة ، ولفحص عمليات جديدة لم يكمل تطويرها بعد ، أو لإنتاج مواد ذات قيمة مالية عالية جداً ، كما أنه يستخدم كذلك في العمليات التي يصعب تنفيذها بعمليات مستمرة .



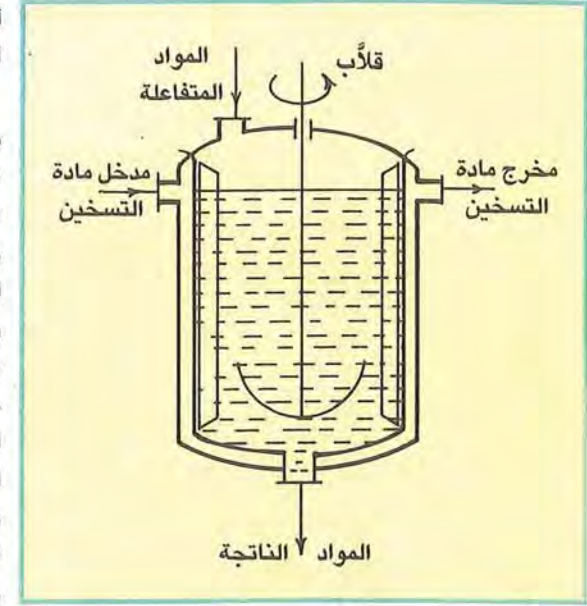
● شكل (٢) المفاعل ذو الدفعة .

ومن خصائص هذا النوع من المفاعلات معدل التحول (تحول المادة المدخلة إلى ناتج نهائي) المرتفع الذي يتم من خلال ترك المواد المتفاعلة في المفاعل لفترة زمنية كبيرة . أما عيوبه فتتمثل في ارتفاع تكلفة التشغيل وصعوبة إنتاج كميات كبيرة. لذلك يندر استخدام هذا النوع من المفاعلات في الصناعات البتروكيميائية التي تتميز معظم عملياتها بأنها عمليات مستمرة.

وتعد تفاعلات البلمرة من أبرز الحالات



● شكل (١) تسلسل عمليات التصنيع في إنتاج مادة MTBE .

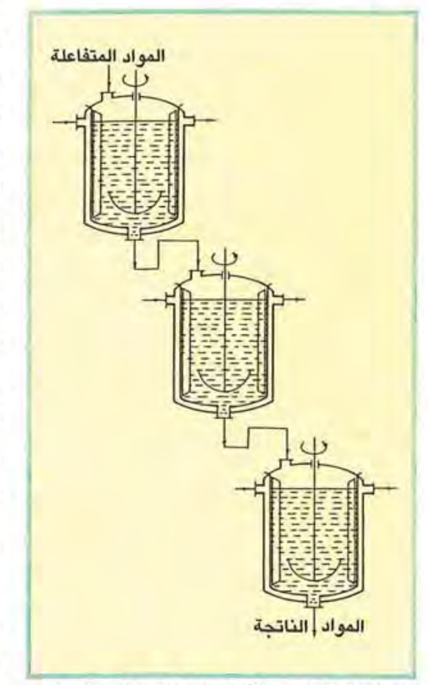


● شكل (٣) مفاعل الخزان المستمر المُقلِّب.

التي يستخدم فيها هذا النوع من المفاعلات، فمثلاً مادة البولي ستايرين والتي يتم حالياً إنتاجها في المملكة العربية السعودية تجرى تفاعلاتها في هذا النوع من المفاعلات.

● مفاعلات السريان المستمر

تتألف مفاعلات السريان المستمر (Continuous-Flow Reactors) من عدة أنواع وأشكال من أهمها مايلي :-



● شكل (٤) سلسلة من مفاعلات الخزان المستمر.

*** مفاعل الصهريج مستمر التقليب (Continuous Stirred Tank Reactor - CSTR) :** ويستخدم بكثرة في التطبيقات الصناعية، وهو يتكون كما في الشكل (٣) من خزان يحتوي على مُقلِّب تدخل إليه المواد المتفاعلة وتسحب المنتجات باستمرار، وهو يعمل عادة في حالة استقرار (Steady State). وحتى يكون الخلط تاماً فإنه يؤخذ في الحسبان عند تصميمه ثبات كل من تركيز المادة ودرجة الحرارة ومعدل التفاعل (Reaction Rate) من نقطة إلى أخرى داخل المفاعل حتى نقطة الخروج. ويستخدم هذا النوع من المفاعلات عندما تكون هناك حاجة للخلط الشديد، كما يمكن استخدامه بمفرده أو كجزء من سلسلة من المفاعلات كما في الشكل (٤).

في هذا النوع من المفاعلات يسهل التحكم في درجة الحرارة، إلا أنه يتميز بأصغر معدل تحول للمواد المتفاعلة بسبب صغر حجم صهريجه مقارنة بصهاريج المفاعلات المستمرة الأخرى، ونتيجة لذلك فإنهُ يحتاج إلى صهاريج ذات أحجام كبيرة للحصول على معدل تحول مرتفع. ومما يجدر ذكره أن معظم التفاعلات السائلة المتجانسة تجرى في هذا النوع من المفاعلات.

ومن أمثلة المواد المنتجة بوساطة هذا النوع من المفاعلات مادة الإيثيلين جليكول والتي هي نتاج تفاعل مادة أكسيد الإثيلين مع الماء.

● مفاعلات السريان الأنبوبي

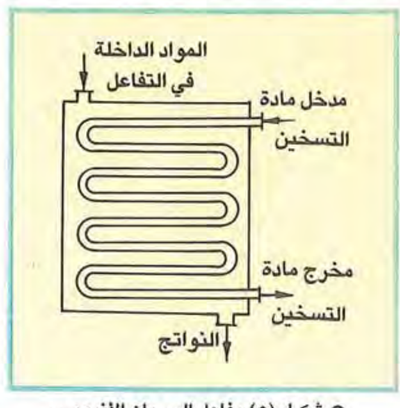
يستخدم مفاعل السريان الأنبوبي (Plug Flow Reactor - PFR) في التفاعلات المتجانسة في الطور الغازي، يتألف من برج أسطواني ـــ شكل (٥) ـ يعمل عادة في حالة الاستقرار كما هو الحال في مفاعل الصهريج مستمر التقليب، وفي هذا النوع من المفاعلات فإن المواد المتفاعلة تستهلك باستمرار أثناء سريانها على طول البرج. وقد تم تصميم هذا المفاعل بحيث يتغير تركيز المادة في اتجاه الحركة خلال المفاعل، ويتغير تبعاً لذلك معدل التفاعل الذي يعتمد بدوره على التركيز.

ومن مزايا هذا المفاعل أنه سهل التعامل حيث لايحتوي على أجزاء متحركة، كما أن له أعلى معدل تحول بالنسبة لحجمه مقارنة بالأنواع الأخرى من مفاعلات السريان المستمر، ومن عيوبه صعوبة التحكم في درجة الحرارة داخل المفاعل، حيث تنشأ نقاط ساخنة داخل المفاعل في حالة التفاعلات الطاردة للحرارة. ويستخدم هذا المفاعل عادة في إجراء التفاعلات المتجانسة في الطور الغازي.

ومن أمثلة المواد المنتجة بوساطة هذا المفاعل خلات الفينيل (Vinyl Acetate) من تفاعل الإيثلين مع حامض الخل في الطور الغازي.

● المفاعلات الحفزية

تستخدم المحفزات في معظم الصناعات البتروكيميائية، وهي تنقسم من حيث الحالة أو الطور (Phase) أو مواد التغذية والمنتوجات إلى محفزات متجانسة (Homogeneous) وغير متجانسة (Hetrogeneous) فإذا كانت كل من مادة التغذية والمحفز في حالة سائلة يكون الحفز متجانساً، أما إذا كانت مادة المحفز صلبة ومادة التغذية سائلة أو غازية يكون الحفز غير متجانس.



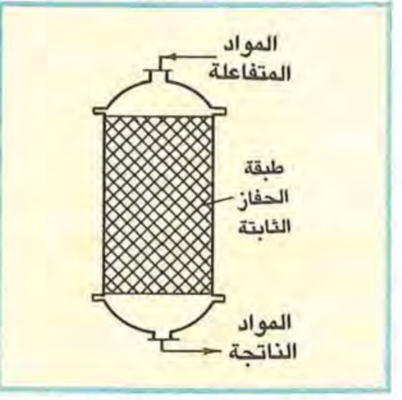
● شكل (٥) مفاعل السريان الأنبوبي.

تعـد المحفـزات غير المتجـانسـة أكثر استخـدامـاً من المحفـزات المتجـانسـة حيث أصبحت أغلب العمليـات غير المتجـانسـة هي السـائدة في الصناعـات البتروكيميائيـة. وفي العمليـات غـير المتجانسة يؤخـذ في الحسبان ـ بالدرجة الأولى ـ ظاهرة الانتقال الحـراري والتي على أسـاسها يمكـن تقسيم المفاعـلات ذات الحفز غير المتجانس إلى ما يلي :ـ

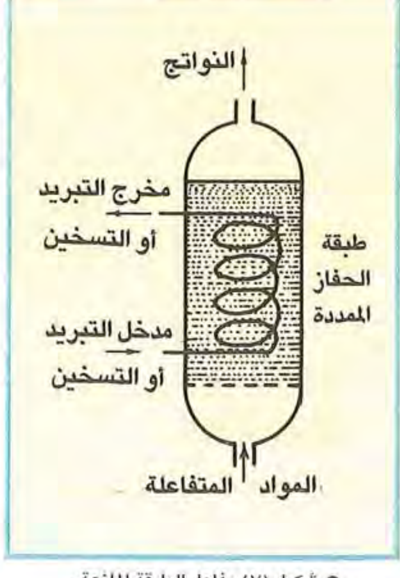
* **المفاعـلات الكظيمة (Adiabatic Reactors) :** وفيهـا تكـون الحرارة ثـابتـة، وهي أبسط المفـاعلات الحفـزية حيث لايحدث أي تبـادل حراري مـع الوسـط الخارجي فـي المفاعل، فـإذا كـان التفاعـل ماصـاً للحـرارة (Endothermic Reaction) فإن منطقة مـدخل المفـاعل(Inlet) بما تحويه من محفـز داخلها تنخفض درجـة حـرارتها نظراً لامتصـاص المواد المتفـاعلة للحـرارة من هذه المنطقـة كي يتم تحول هـذه المـواد إلى منتـوجـات، وبالتالي تصبح درجـة حرارة المدخل أقل من درجـة حـرارة المخـرج (Outlet) فمثـلاً في عمليـة إزالـة الهيدروجـين الحفزيـة (Catalytic Dehydrogenation) فإنـه عنـد ضبط درجـة حـرارة المفـاعل الكظيـم عنـد ٦٠٠°م تصبح درجة حـرارة المدخل ٥٠٠°م بينمـا يظـل المخرج عنـد ٦٠٠°م تقريبـاً وذلـك لأن تفاعـل إزالـة الهيـدروجـين مـاص للحـرارة . أمـا في حـالـة التفاعـلات الطـاردة للحـرارة (Exothermic Reactions) تـرتفع درجـة حـرارة المفـاعل الكظيم عن الدرجة التي تم اختيارها . فإذا ضبطت درجة المفاعـل عنـد ٢٠٠°م لعمليـة الهدرجـة (Hydrogenation) ترتفع درجة حرارة المدخل إلى ٣٠٠°م بينما تظل درجـة حرارة المخـرج عند ٢٠٠°م تقريبـاً، إذ مـن الطبيعـي أن تمتـص طبقـة المحفـز عنـد المدخـل مايطرده التفاعـل مـن حرارة فتزداد درجـة حرارة المدخل .

ويتكون المفاعل الكظيم كما في الشكل (٦) من وعـاء مغـلق محشـو بطبقـة ثابتـة (Fixed Bed) من المحفـز تضخ إليهـا المواد المتفـاعلـة (مادة التغـذيـة)من جهـة وتخرج المنتجات من الجهة الأخـرى . ويعد هذا النوع من المفاعلات رخيص التكلفـة نسبياً نظراً لأن عنصر التسخين ومنظم الحرارة واحـد فقط، ولذلك لاتصلح هذه المفاعـلات لإجراء العديد من العمليـات البتروكيميائية التـي تحتاج إلى درجـة حـرارة ثـابتـة، وإنما تستخـدم في العمليـات التـي لايصحبهـا تغيرات كبيرة في الحرارة، أو في العمليات التي تشتمل على عدد من التفاعـلات بعضهـا مـاص والبعض الآخر طارد للحرارة بحيث تكون المحصلة الحرارية في المفـاعل هي عـدم حدوث تغير ملحـوظ في درجة حرارته .

وهناك خطورة كبيرة في استخدام المفاعل الكظيم في العمليات التي تتميـز بطرد حراري شـديـد مثل الأكسـدة، إذ أن الحرارة تتراكم بشدة عند المدخل بحيث يحدث تثبيط للمحفز (Sintering of the Catalyst) يتسبـب في عدم صـلاحية استعمالـه بعد ذلك، بالإضافة إلى الضرر الـذي يحدث لمادة المفـاعل نتيجـة للحـرارة العاليـة، عـلاوة على تبـديد مـادة التغذيـة في إنتاج منتجـات غير مرغـوب فيها بسبب ازديـاد سرعـة التفاعـلات الجانبية (Side Reactions) لدرجة كبيرة، كذلك تزداد نسبـة الفحـم الـذي يترسب على المحفـز ويضعف بالتالي نشاطه الحفزي .



● شكـل (٦) المفاعل الكظيم ذو الطبقة الثابتة.



● شكـل (٧) مفاعل الطبقة المائعة .

يمكن التغلب على عيـوب المفـاعـلات الكظيمة بوضـع جهاز تسخين بين كل مفاعلين من المفاعلات عند إستعمال مجموعة منها، في حالة العمليات الماصة للحرارة أو جهاز تبريد في حـالة العمليـات الطاردة للحـرارة ولكن في هـذه الحالـة تضيـع الخاصيـة المميـزة لهذه المفاعلات وهي بساطتها وقلة تكلفتها.

ومن المواد التي تنتج في المفاعل الكظيم ذو الطبقـة الثـابتـة مـادة الميثـانـول من الغـاز الطبيعي، وكـذلك مـادةميثيل ثـالثي بـوتيل الإيثـر (MTBE) والتي تستخـدم كمحسـن لجازولين السيارات، وهـاتين المادتين تنتجان في المملكة بوساطة هذا النوع من المفاعلات.

* **المفـاعـلات ثابتة درجـة الحـرارة (Isothermal Reactors) :** وفيـه يمكن اكتسـاب حـرارة أو التخلص منهـا بحيث تصبح درجة الحرارة ثابتـة تماماً، وقد تتخذ هذه المفاعلات شكل أنبوب أو مجموعة أنابيب مشحـونة بـالمحفـز ومحاطة بـوسط نـاقل للحرارة (تسخين أو تبريد)، وقـد يكون هذا الوسط سائلاً ساخناً عند درجة حرارة معينة أو بخـار لـه نقطـة غليـان معينـة، وقـد يتم التسخين المباشر للأنابيـب بحرق وقود سائل أو غـازي في الفـراغ المحيـط بها للـدرجـة الحرارية المطلوبة .

ويختلف اتساع أنبوب المفـاعل المشحون بالمحفـز تبعاً لاختلاف معـدل انتقال الحرارة (Rate of Heat Transfer) وتُـدرّج الحرارة (Temperature Gradient) من خـارج طبقـة المحفز إلى مركزها، فمثلاً في عملية الأكسدة ـ حيث التفـاعـلات طـاردة للحـرارة بدرجـة كبيرة ـ نجد أن قطـر الأنبوب حوالي ٢,٥ سم ولكن يستخدم عدداً كبيراً منها يقدر بالآلاف، بينما يصل قطر أنبوب مفـاعل إعادة التشكيل بالبخار (Steam Reforming) ـ عملية ماصة للحرارة ـ إلى ٢٠سم أو يزيد .

تعــد مفاعـــلات الطبقـــة المائعــة (Fluidized - Bed Reactor) ـ شكل (٧) ـ من أكثـر أنواع المفـاعـلات ثـابتة الحرارة دقـة . وتبنى نظرية هذه المفاعلات على أنه عند مرور تيار غازي من أسفـل إلى أعلى خلال طبقة من الحبيبات الـدقيقة (Fine Particles) فإن هذه الطبقة تصبح في حالة مـائعة عند سرعة معينة للتيـار الغـازي للحفاظ على حبيبـات المحفـز معلقـة في الوسط المطلـوب وبـذا تسلك مسلك السائل خـاصة في سلوكها الفيـزيائي . ويتم التسخين أو التبريد في هـذه المفاعـلات بإمرار وسط ناقل للحرارة في أنابيب مستقيمة أو على شكل ملف يغمس في الطبقـة المائعة . ورغم أن مفاعـلات الطبقة المائعة من أفضل المفـاعلات ثباتـاً للحرارة حيث تثبت فيهـا درجة الحرارة بدقة متناهية ، إلا أنها أكثر تعقيداً من الناحية الهندسية من مفاعـلات الطبقة الثابتة (Fixed - Bed) وكـذلك يختلف النوعـان من الناحيـة الحركيـة (Kinetics). وتستعمل مفـاعـلات الطبقة المائعة بوجه خاص في عمليات التكسير المحفز حيث يسهل فيهـا إعادة تنشيط المحفز الفـوار بصفـة مستمـرة نظـراً لقـدرتـه على الحركـة وذلك بحرق الكـربـون المترسب على المحفـــز بكميـــات كبيرة ، كما أن الانتقـــال الحراري يكون على أكمـل وجه نظـراً للصغر المتناهي لحبيبات المحفز .

ويستخـدم المفاعـل ذو الطبقة المائعـة في تفـاعلات الأكسـدة مثل أكسدة النفثـالين أو الأورثو ـ زايلين إلى حامض بلا ماء الفثاليك.

الجديد في المفاعلات الكيميائية

من المعلوم أن التفاعلات العكسية لايمكن أن تكتمل في الظـروف العـاديـة ، بمعنى أنـه لايمكن أن تصل نسبـة تحول المواد المتفاعلـة إلى المواد الناتجة إلى ١٠٠٪ ، وذلك لأن قوانين الديناميكا الحراريـة تعوق تلك العملية ، حيث أن التفاعـل العكسي يصل إلى حالـة اتزان بين المواد المتفاعلة والنـاتجة والذي لايمكن تخطيه إلا بكسر هـــذا الاتـــزان وجعـل التفاعـــل يسير في اتجاه المواد النـاتجة . من أجل ذلك تم استخدام مفـاعلات تحتـوي على غشاء نفـاذ كما في شكل (٨) حيث يحـدث التفاعـل في غير جـانب من المفـاعل وخلال الغشاء النفاذ الذي يسمح لأحـد منتجـات التفاعل فقط بـالنفـاذ ويعـوق المواد الأخـرى ، ونتيجـــة لـذلك تقل كمية المادة المنتجة في وسط التفاعل وبذلك يتم كسر حـالـة الاتـزان فيسير التفـاعل في اتجاه المواد المنتجـة ممـا يــرفع نسبـة التحـول في التفاعل الكيميائي .

انتقـــال الحـــرارة

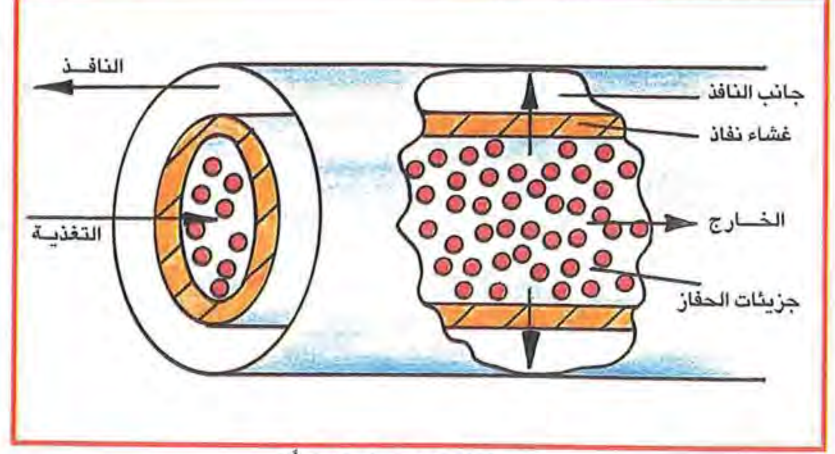
يستعمــــــل الانتقـــــال الحـــــراري (Heat Transfer) بكثـرة في عمليـات تصنيع البتروكيميائيـات بسبب احتياج مادة التغـذية في المفاعـــلات ـ في أحيـــان كثـيرة ـ إلى رفـع درجـة حرارتها قبل دخـولها المفـاعل لزيـادة سرعـة التفاعل ، في حين تكـون درجة حـرارة المواد النـاتجة من التفـاعل عـالية جـداً ممـا يستـدعي تبريدهـا ، كذلك يلـزم نقل الحرارة أثنـاء ســير التفـاعل سـواءً بالتسخـــين في التفـاعـلات الماصة للحـرارة أو بـالتبريـد في التفاعلات الطاردة للحرارة .

وتستنـد فكـرة نقل الحرارة من الموضع الساخن إلى الموضع البـارد على الطرق الثلاث المعروفة : التوصيل ، الحمل ، والإشعاع .

يحدث انتقال الحرارة بـالتوصيل في المواد الصلبة عن طـريق تلامس جـزيئات المادة مع بعضهـا فتنساب الحرارة من الجزء الســاخن إلى الجزء البارد . أمـا انتقال الحرارة بـالحمل فيحدث في الموائع (السوائل والغازات) بتحرك الجزيئات حاملة الطاقـة الحرارية وتصادمها مع الجـزيئات الباردة وتكسبها طاقة أكثر مما كانت عليها . وتنتقل الحرارة بـالإشعاع خارج الجسم السـاخن خـلال الـــوسط المحيط بـه ســواء أكـان فـراغاً أم وسطـاً مـاديـاً بحيث لاتتغير درجـة حـــرارة هـذا الـــوسط وبهذه الطريقة تنتقل الحرارة من الشمس إلى الأرض خلال الغلاف الجوي .

تكتســـب عمليـات انتقـــال الحـــرارة بالتـوصيل والحمل أهميـة خاصـة في عمليات التسخين والتبريـد في مجالات الصنـاعـــات الكيميـــائيـة والبتروكيميـــائيــة ، ولايحدث الانتقـال الحراري في العمليـات الصنـــاعيـة بإحدى هـذه الطرق منفصلـة عن بعضها بل تتداخل فيما بينها بشكل أو بآخر .

يتم الانتقـال الحراري عـــادة في أجهـزة مخصصة لـذلك تعـرف بالمبـادلات الحرارية (Heat Exchangers) ، وهــــي ذات أشكــال وأنـواع مختلفـة إلا أن النـــوع الغـالب منهـا لايحدث فيه تلامس مباشر بين المائع الساخن (Hot Fluid) والمائع البارد (Cold Fluid) حيث يفصل بينهما عـادة جـدار أنبـوبي أو سطح مستـــو أو منحن . ويتم انتقـــال الحرارة من المائع السـاخن إلى الجدار عن طـريق الحمل ، وخـلال الجدار عن طـريـق التـوصيل ، ومن الجدار إلى المائع البـارد عن طريق الحمل مـرة أخرى . ولعلنا نتعـرض بالوصف لبعض أهم أنـواع المبـادلات الحراريـــة المستخـدمـة ، في العمليات الصناعية وذلك كما يلي:ـ



● شكـل (٨) المفاعل ذو الغشاء النفّاذ.

١ـ المبادل الحراري ثنائي الأنبوب (Double -Pipe Heat Exchanger) :

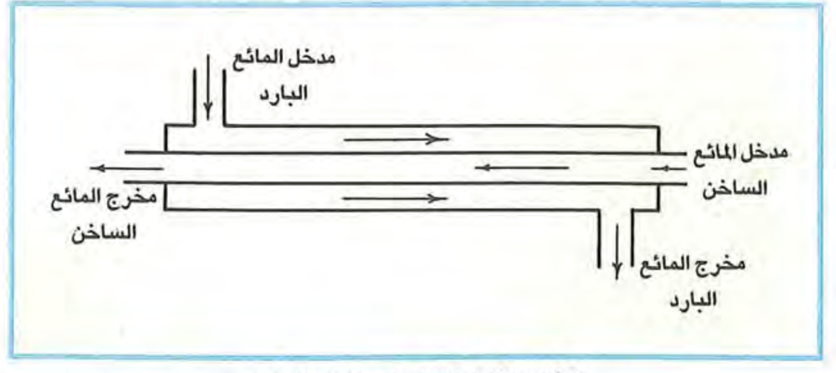
وهـو أبسط أنـواع المبادلات الحراريـة ، ويتكـون كما في الشكل (٩) مـن أنبـوبتين إحداهما داخل الأخـرى ، حيث يسري أحـد المائعين في الأنبوبة الداخلية والآخر خـلال الحيـز المحصـور بين الأنبـوبتين . ويمكن أن يسري المائعان في الاتجاه نفسه أو في اتجاهين متضـادين ، وهذا النـوع من المبادلات يكـون نافعاً للتبـادل الحراري للموائع ذات معدلات السريان المنخفضة.

٢ـ مبـادل الطبقـة والأنبـوب (Shell and Tube Exchanger) :

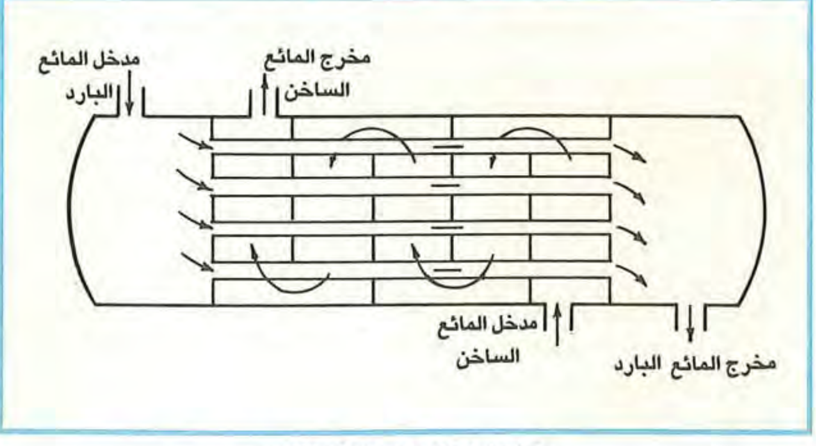
ويعد أهم أنواع المبادلات المستخـدمة صناعياً، وهو يستخدم لمعدلات السريـان العالية ، وفيه يكون السريـان مستمراً ، ويتكـون المبادل من حزمة من الأنابيب المتـوازية يمر أحد المائعين داخلهـا ويسري المائع الآخر في الحيـز المحيط بالحزمـة ، ويوضح شكل (١٠) أبسـط أنواع هذه المبـادلات حيث يسري المائع البارد داخل الأنابيب بينما يسري المائع الساخن عمودياً في الحيز المحيط بـالأنابيب على حـزمـة الأنـابيب بـدلاً من السريان الموازي لها مؤدياً إلى زيادة معدل انتقال الحرارة بينهما .

٣ـ مبادل السريان المتقاطع (Cross - Flow Exchanger) :

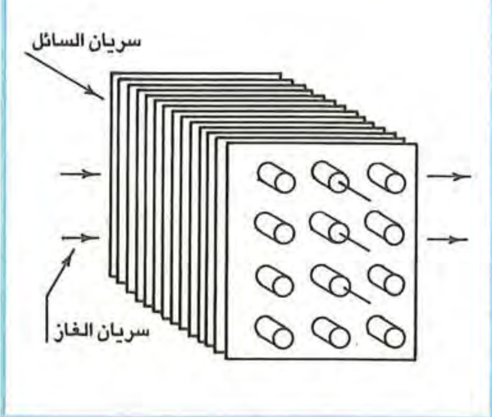
و يستخـدم عنـد تسخين أو تبريـد مادة غـازية مثـل الهواء بوسـاطة مـائع ، الشكـل (١١) ، وفي هـذه الحالـة يسري المائع السـائل داخل الأنـابيب ، بينما يسري الغـاز في اتجاه متقـاطع مع الأنـابيب . ويتم التبـادل الحراري في هـذه الحالـة بـالحمل الجبري أو الحمل الطبيعي .



● شكل (٩) المبادل الحراري ثنائي الأنبوب.



● شكل (١٠) مبادل الطبقة والأنبوب.



● شكل (١١) مبـادل السريـان المتقاطـع.

عمليـات الفصـل

تستأثـر عمليـات الفصل في الصنـاعـات البتروكيميائية بجزء كبير من التكلفة متجانس الإجمالية لمصنع البتروكيميائيات . كما أن لها أهمية كبرى في مختلف مراحل التصنيع ، ومن أمثلـة ذلك تستخـدم هذه العمليـات في تنقيـة المواد الخام من الشـوائب التي قـد تؤثـر على قيمة المنتج أو سير التفاعلات ، كما يتم اللجوء إليها عنـد الرغبة في زيـادة تركيز مـادة ما في محلول ، بإزالة كمية كبيرة من المذيب .

وتستخدم عمليات الفصل كـذلك في حالة فصل عدة مـركبات بعضها عن بعض ـــ وهو مـايعـرف بـالتجـزئة ـــ وذلك مثل عمليـات التقطير والفصل الكـروموتوجـرافي . ومن أهم طرق الفصل مايلي :ـ

١ـ التقطير (Distillation)

تعد عمليـة التقطير أهم الطرق الصنـاعية للفصل . وتعتمـد على مبدأ فيـزيائي أسـاس وبسيط يقـوم على إنشـاء تـلامس قـوي بين خليط متجـانس في الطـور السـائل والطـور البخـاري(الغـازي) ، يتيح إنتقـال المادة بين الطـورين . وينتج الطـور البخـاري بتبخير الخليط السـائل عن طـريق الغليـان . ويتمثل المتطلب الأســاس للفصل بـالتقطير في أن تـركيب (Composition) البخـار مختلفـاً عن تركيب السائل الذي يكـون في حالة إتزان معه عند درجـة غليان السـائل ، وتستخدم عمليـة الفصل بالتقطـير في المحاليـل التي تكـون مكوناتها متطايـرة مثل محلول الأمونيا والماء أو محلـول الإيثانـول والماء حيث يـوجد كـلا المكونين في الطورين البخاري والسائل .

يمكن أن يجري التقطير بإحـدى طريقتين رئيستين : الأولى تتضمن إنتـاج البخـار بغلي

المخلوط السائل المراد فصل مكوناته في مرحلة واحـدة (Single Stage) ثم يجمع البخـار ويكثف وفي هـذه الطـريقـة لايعـاد جـزء من البخـار المتكثف إلى طبقـة التقطير ليتماس مع البخـار المتصاعـد . وهنـاك ثـلاثة أنـواع من التقطير بهذه الطريقة، هي : ـ

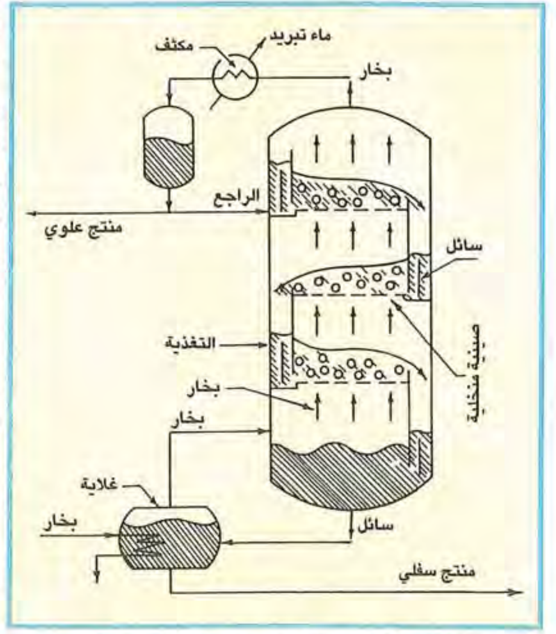
*** التقطير التـوازني أو الـومضي :** وفيـه يحدث تبخير جـزئي لمخلوط السـائل ويترك البخار إلى أن يصل إلى حالـة إتزان مع السائل ثم يفصل البخار عن السائل.

*** التقطير المتقطع أو التفاضلي :** وفيه يدخل السـائل إلى وعـاء تسخين ويترك ليغلي ببطء ويسحب البخار بسرعة حال تكونه إلى مكثف، ويكـون الجزء الأول من البخار المكثف غنيـاً بالمادة الأكثر تطايراً .

*** التقطير ببخار الماء :** ويستخدم عادة عند الرغبـة في فصل مكـونات ذات درجـات غليان عـاليـة من كميـات قليلـة من الشـوائب غير المتطايرة .

أمـا الطريقـة الأخـرى للتقطير فتتضمن رجـوع جـزء من البخـار المكثـف إلى بـرج التقطـير الـذي يحتوي علـى عـدة مراحل أوطبقات للتقطير تكون عادة على شكل صواني منخلية (Sieve Tray) . وتعرف هذه الطـريقة بالتقطير التجزيئي (Fractional Distillation)، ويوضـح الشكل (١٢) أن مادة التغذية (Feed) تد خـل في وسط برج التقطير تقـريباً وتسري إلى الأسفل إلى أن تقـابل أول صينية منخليـة فتدخـل فيها ، بينما يدخـل البخار المتصـاعد الصينيـة على شكل فقـاعات خـلال السـائل النـازل ، ويكـون السـائل والبخـار اللـذان يغادران تلك الصينية في حـالة اتزان . يستمر البخـار في الصعـود إلى أن يصل الصينيـة أو المرحلة التـالية حيث يتلامس مـرة أخرى مع السائل النـازل . بهذه الطريقـة يزداد تـركيز المادة الأكثـر تطـايـراً ـ والتـي تكـون أقل المكـونـات في درجة الغليـان ـ في البخـار من مـرحلـة إلى المرحلـة التي تليهـا في الاتجاه الصاعـد ، بينما يقل تركيـزها في السـائل من مرحلـة إلى المرحلة التي تـدنوهـا . يكثف ناتج البخار النهائي والـذي يخرج من قمة البرج في مكثـف ، ويؤخذ جـزء منـه كمنتج علـوي (Overhead Product) حيث يكون غنيـاً بالمادة الأكثر تطـايراً بينما يعـاد الباقي مـرة أخرى كراجع (Reflux) إلى الصينية العليا في البرج .

يدخـل السائل المغـادر مـن الصينيـة السفلـى فـي الـبرج إلـى غلايـة (Reboiler) حيث يتبخر جزئيـاً ، ويسحـب كمنتـج سفلـي (Bottom Product) غني بالمـادة الأقل تطـايـراً ويعـاد البخـار الـذي في داخل الغـلايـة إلى الصينيـة السفلى داخل البرج. يـوضح الشكل (١٢) بـرج تقطير يعمل بثـلاث صـواني بينمـا فـي معظم الحـالات يكـون عددهـا أكثر بكثير من ذلك .



● شكل (١٢) برج تقطير يحتوي على ثلاث صواني .

٢ـ الامتصاص والمجّ

تحدث عملية الامتصـاص (Absorption) عنـدما يكـون الطـوران المتـلامسـان غـاز وسائـل ، حيث تنتقـل المـادة أو المـواد المذابـة (Solutes) مـن الطـور الغـازي إلى السـائل بـالامتصـاص . وتتضمـن هـذه العمليـة انتشـار جـزيئي (Molecular Diffusion) ومضطرب أو انتقـال المادة المذابة خلال طبقة راكدة من الغاز إلى طبقة راكـدة تم تقطيرها من السائل ، ومن أمثلـة ذلك امتصاص الأمونيـا من الهواء بوساطة الماء ، (الأمـونيا والماء) للحصول على أمونيا نقية نسبياً .

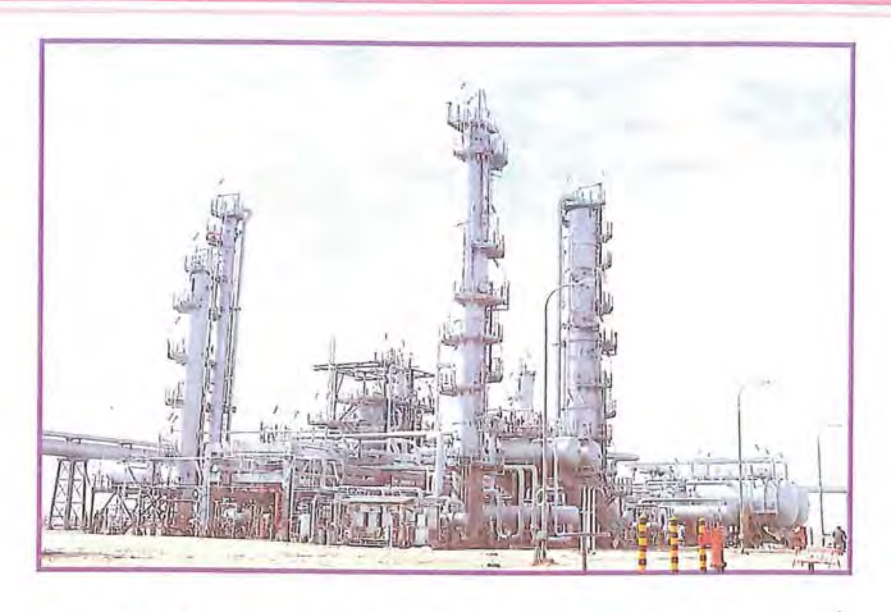
وعلى العكس مـن عمليـة الامتصـاص تحـدث عمليـة المـج (Desorption) ـ والتي تعتمـد علـى نفـس المبـادىء والنظريـات الأساس بـانتقال المـادة المذابـة من السائل إلى الغـاز. وتعـد عمليـة النـزع البخـاري (Steam Stripping) للـزيوت غـير المتطايـرة خير مثال على عملية المج ، حيث يتلامس بخار الماء مع الـزيت فتنتقل الكميـات الصغيرة من المواد المتطايرة في الـزيت مع بخار الماء وتبقي المواد غير المتطايرة .

٣ـ الاستخـلاص

وهي عمليـة فصل مكونـات المواد الصلبة أو السـائلة بـاستخـدام مذيب ، ومن أشهـر عمليـات الاستخـلاص في الصنـاعـات البتروكيميائيـة استخلاص سـائل من سائل آخر ، تستخدم هذه العملية عنـدما يكون كلا الطورين سـائلاً ، حيث تُسحب المادة أو المواد المذابة من طور سائل إلى سائل آخر ، وتتكون وحـدة الاستخـلاص عادة من عـدة مـراحل متتاليـة يمر فيهـا سـائلان إما فـي اتجـاه واحد أو متعـاكس أو متقاطعين ، ومـن أمثلة ذلك استخلاص حامض الخل (Acetic Acid) مـن محلـول مائـي بـاستخـدام الإيثـر الآيزوبروبيلـي (Isopropyl Ether) .

٤ـ الفصل بالأغشية

تكتسب عمليـات الفصل بـاستخـدام الأغشية (Membrane Processing) أهمية متـزايـدة في العمليات الصنـاعيـة، وفي هـذه الطريقـة – التي تعد جديـدة نوعـاً ما – يعمل الغشـاء كعـائق شبـه نفـاذ يمنـع سريـان الطـورين فيما بينهما. وتحدث عمليـة الفصل بـالغشـاء الـذي يتحكم في معـدل حـركـة الجزيئـات المختلفـة بين طـورين مـائعين أو غازيين أو بين طـورين أحدهما غـازي والآخر سـائل . وعادة يكون كلا الطورين المائعين ممتزجين ببعضهما .



الصناعات البتروكيميائية في المملكة

أ . يوسف عبد الله اليحيى

تحرص المملكة العربية السعودية على تطوير الصناعات البتروكيميائية للإستفادة من المصادر الطبيعية التي تزخر بها أرضها المعطاءة ، وقد أكدت خطط التنمية المتعاقبة على أهمية التوسع في الصناعات المعتمدة على الغاز الطبيعي والنفط وتشجيع القطاع الخاص من خلال القروض الميَسرَّة ، كما أكدت على إعطاء التعليم أهمية قصوى لتخريج الكوادر الفنية المؤهلة من خلال الجامعات والكليات التقنية والصناعية ومعاهد التدريب المهني، وتشجيع القطاع الخاص على تكثيف برامج التدريب والصيانة في مجال الصناعات البتروكيميائية ، وتعد الصناعات البتروكيميائية العامل الرئيس في البرامج الصناعية في كل من القطاعين العام والخاص.

من منطلق حرص المملكة على الإستفادة من جميع منتجات النفط والغاز الطبيعي تم في عام ١٣٩٦هـ تأسيس الشركة السعودية للصناعات الأساس « سابك » لإقامة الصناعات البتروكيميائيةالأساس والمساندة ، والعمل على استثمار موارد المملكة وتسويق منتجاتها ، ونتيجة لذلك أُنشئت مدينتين صناعيتين في الجبيل وينبع للصناعات البتروكيمائية ، وقد عهد للهيئة الملكية للجبيل وينبع مسؤولية تخطيط وإقامة التجهيزات الأساس وتشغيل مرافق الخدمات البلدية بالمدينتين وتسهيل فرص الإستثمار المختلفة بالتعاون مع القطاع الخاص ومساعدته في هذا المجال .

أنشأت سابك مجمَّعها الصناعي للبحث والتطوير في مدينة الرياض ويحتوي على تجهيزات متقدمة لإجراء المشاريع البحثية في مجال المنتجات اللدائنية ويحتوي المجمَّع على مصنعين للبولي إيثيلين لإنتاج العديد من الأصناف التجريبية للبولي إيثيلين والبولي بروبلين ، إضافة الى أقسام أخرى لتطوير العوامل المساعدة «المحفِّزات » في الصناعات البتروكيميائية وإجراء إختبارات التأكل. وتعمل سابك على نقل التقنية وتطويعها ، وزيادة حصص تسويقها عالميا من خلال الشركات الأجنبية العالمية المشاركة والتي منها الأمريكية (هوشست سيلانيز ، بانهاندل إيسترن ، إيكسون ، موبيل) ، واليابانية (ميتسوبيشي)، والكورية الجنوبية (شركة لاكي جولد ستار) ، والصين الوطنية (تايوان للأسمدة) ، والفلندية (نستي أوي) ، والإيطالية (إكوفيول) . إضافة إلى ذلك يوجد في العديد من مدن المملكة أكثر من مئتي مصنع وطني يعتمد على الصناعات البتروكيميائية والأسمدة التي تنتجها سابك .

النشـأة والتطـور

تعد صناعة الأسمدة التي بدأت في المملكة عام ١٣٨٥هـ أول نشاط لمؤسسة

بترومين في الصناعات البتروكيميائية، وقد بدأ الإنتاج في عام ١٣٨٩هـ بـ ١١٠٠ طن من سماد اليوريا و٣٥ طن من الكبريت الخام سنوياً .

وكانت البداية الفعلية لصناعة البتروكيميائيات في المملكة عندما أدرجت حكومة المملكة العربية السعودية في خططها التنموية إنشاء صناعات ذات أساس هيدروكربوني لتحويل الغاز المصاحب للزيت الخام -المتوفر بكميات هائلة - إلى منتجات مصنّعة من أجل تنويع هيكل الإقتصاد السعودي .

يمكن تقسيم منتجات « سابك » من الغاز الطبيعي ومقطرات النفط إلى ثلاث مجموعات هي كما يلي:-

١- المركبات الأليفاتية : وتقسم إلى قسمين رئيسين هما البرافينات وتشمل الميثان والإيثان والبروبان والبوتان والهكسان ، والأوليفينات وتشمل الإيثيلين والبروبلين والبوتادايئين.

٢- العطريات : وتشتمل على البنزين والتولووين والزايلينات (BTX) التي تستخدم في كثير من الصناعات مثل الأدوية والمطاط والألياف الصناعية وغيرها .

٣- منتجات الأمونيا والكبريت : ويصنع منها سماد اليوريا والأحماض المختلفة مثل حامض النيتريك وحامض الكبريتيك .

إعتمدت الصناعات البتروكيميائية في المملكة على الغاز الطبيعي المنتج من قِبل أرامكو السعودية حيث يتم تجميعه وتجفيفه وإزالة مركبات الكبريت العضوية مثل المركبتانات وغير العضوية مثل كبريتيد الهيدروجين وثاني اكسيد الكربون والنيتروجين ، ويضغط مع التبريد ، ثم تفصل مكوناته ابتداءً بالغاز الأخف (الميثان) ثم الإيثان فالبروبان والبوتان وكمية قليلة من الغازات الأخرى . وتعمل سابك على الإستفادة بشكل رئيس من غازي الميثان والإيثان لإنتاج مركبات بتروكيميائية وسطية أو نهائية من خلال عدد من المصانع يوضحها شكل (١).

ومما يجدر ذكره أن الطاقة الإنتاجية لمصانع البتروكيميائيات التابعة لسابك (سبعة عشر منتج كيميائي غير الأسمدة) في تزايد مستمر ، وذلك يتضح عند مقارنة الطاقة الإنتاجية لمختلف المواد الكيميائية لتلك المصانع للأعوام ١٤٠٨ هـ و١٤١٠هـ و ١٤١٣هـ ، جدول (١). كما يلاحظ من الجدول أن الطاقة الانتاجية لعام ١٤٠٨ هـ بلغت أكثر من سبعة ملايين طن متري في حين أنها بلغت أكثر من عشرة ملايين طن متري عام ١٤١٣هـ. ومن أهم المواد البتروكيميائية الوسطية التي تعتمد عليها مصانع سابك ما يلي:-

● الإيثيلين

تقوم على الإيثيلين عدد من الصناعات المحلية مثل الإيثيلين جليكول الذي يستخدم كمادة مانعة للتجمد ، وكلقيم في إنتاج البولي إستر للحصول على الخيوط الصناعية ، كما يستخدم الإيثيلين في إنتاج البولي إيثيلين بنوعيه منخفض الكثافة الخطي (LLDPE) ، وعالي الكثافة (HDPE) ، وفي إنتاج البولي فينيل كلورايد. ويوضح الجدول (٢) الطاقة الإنتاجية الحقيقية والمتوقعة عالمياً لبعض البتروكيميائيات ـ التي تنتج معظمها سابك ـ حتى عام ٢٠٠٢م ، ويلاحظ مدى زيادة الطاقة المتوقعة مستقبلاً نظراً للطلب العالمي المتزايد .

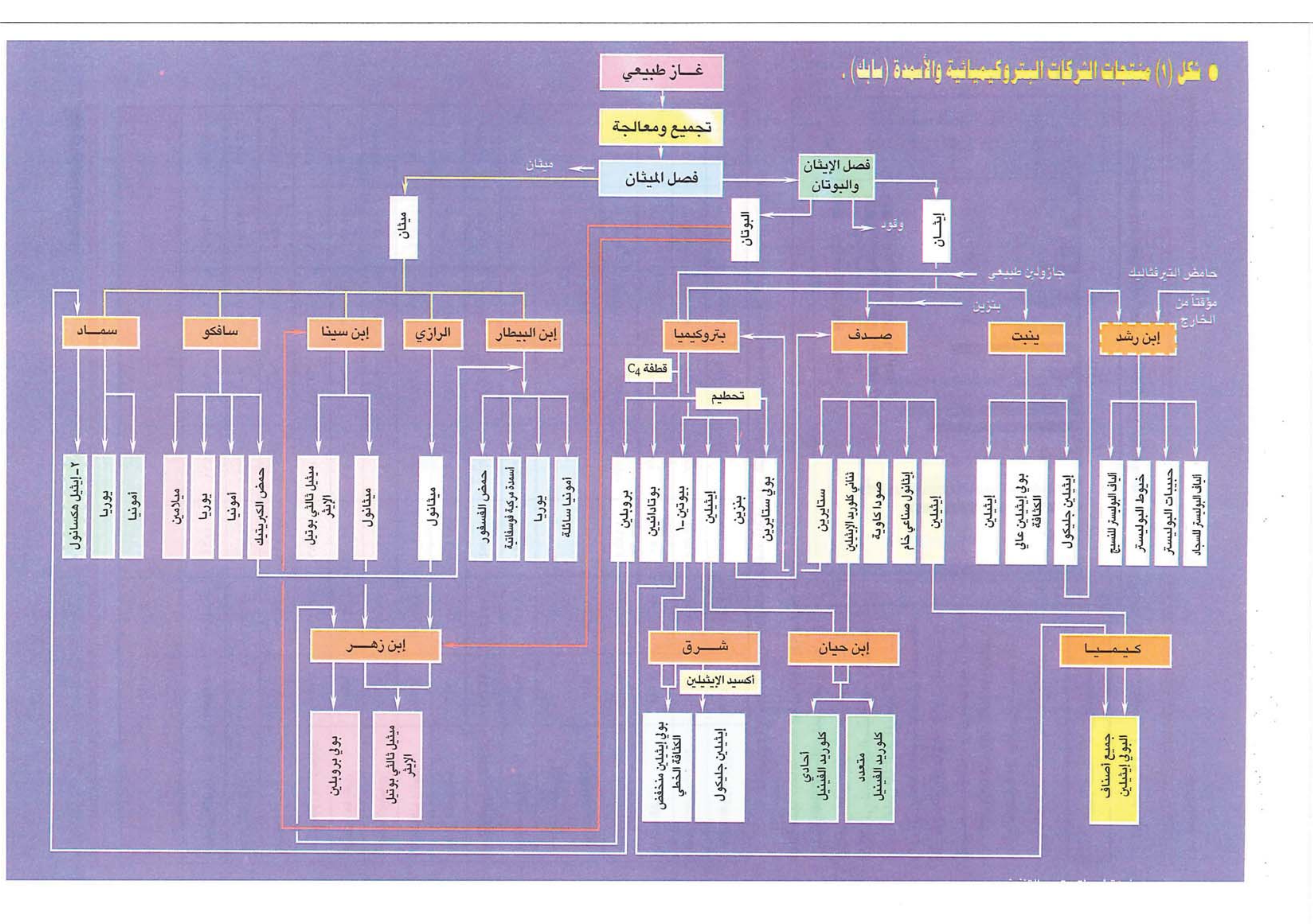
● الميثانول

تقوم على الميثانول عدد من الصناعات

[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
الإيثيلين	١٩٧٠	٢١٣٠	٢٤٧٠
الميثانول	١٤١٠	١٤١٠	١٩٧٠
ميثيل ثالثي بوتيل الإيثر	٥٠٠	٥٠٠	١٩٠٠
الإيثيلين جليكول	٥٨٠	٧٩٢	٩١٠
ثنائي كلوريد الإيثيلين	٥٦٠	٥٦٠	٥٦٠
ستايرين	٣٦٠	٣٦٠	٤٢٠
بولي ستايرين	١٠٠	١٠٠	١٠٠
الإيثانول الصناعي الخام	٣٠٠	٣٠٠	٣٠٠
بوتن-١	٥٠	٥٠	٥٠
بولي إيثيلين	٨٧٠	١٠٧٤	١٠١٠
أحادي كلوريد الفينيل	٢٠٠	٢٠٠	٢٠٠
بروبلين	—	—	٣٠٠
بولي بروبلين	—	—	٢٠٠
الميلامين	٢٠	٢٠	٢٠
متعدد كلوريد الفينيل	٣٠٠	٣٠٠	٣٠٠
بوتادايئين	—	—	١٠٠
بنزين	—	—	٧٠
المجموع	٧٢٢٠	٧٧٩٦	١٠٠٨٠

● جدول (١) الطاقة الإنتاجية لبعض البتروكيميائيات في سابك (ألف طن متري سنوياً) .

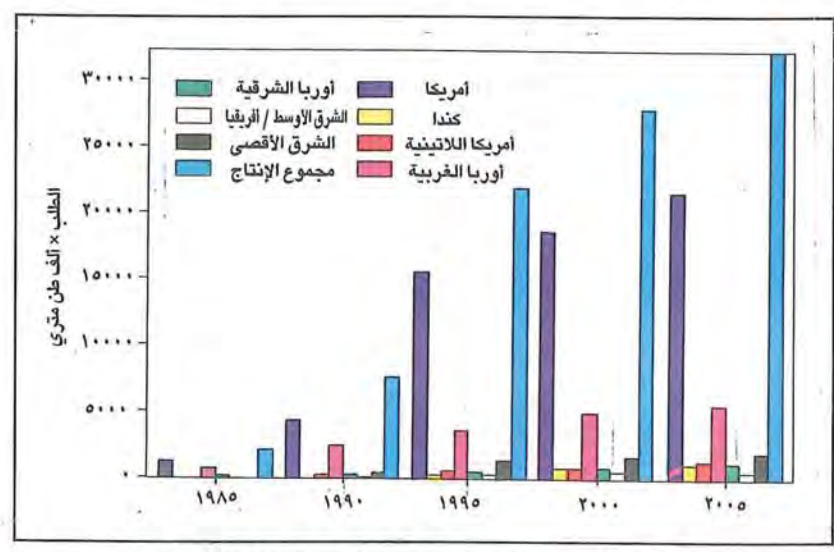
● شكل (١) منتجات الشركات البتروكيميائية والأسمدة (سابك).



المادة	١٩٨٨م ١٤٠٨هـ	١٩٩٠م ١٤١٠هـ	١٩٩١م ١٤١١هـ	١٩٩٢م ١٤١٢هـ	١٩٩٣م ١٤١٣هـ	١٩٩٤م ١٤١٤هـ	١٩٩٥م ١٤١٥هـ	٢٠٠٢م ١٤٢٣هـ
حامض الخل	٥٥٨٨	٥٦٤٩	٥٤٦٤	٥٩٦١	٦٠٠٦	٦٢٢٧	٦٥٤٨	٦٦٣٨
إيثيل البنزين	١٦٥٠١	١٧٩٣٥	١٨٩٨٧	١٩٧٩٦	٢٠٦٤٧	٢١٢١٤	٢٢٠٥٢	٢٤١١٦
إيثيلين	٦٠٧٣٥	٦٣٨٧٤	٦٩١١١	٧٣٣٢٢	٨١٨٨٥	٨١٨٨٥	٨١٨٨٥	٩٥٢٦٧
ثنائي كلوريد الإيثيلين	٣٢٦٤٠	٣٤٩٦٩	٣٥٧٨٢	٣٦٤٠٦	٣٧١٨٤	٧٦٩٤	٣٨٧٢٨	٣٨٧٢٨
إيثيلين جليكول	٧٩٢١	٨٣١٥	٨٧٠٤	٩٠٨٢	١٠٢٠٢	١٠٨٤٩	١١٤٨٢	١٢٣١٧
أكسيد الإيثيلين	٨٧٠٧	٩٠٤٦	٩٥٦٩	٩٩٤٥	١٠٩٣٣	١١٥٣٤	١١٩٥٨	١٢٦٢٦
ألياف البولي إستر	٩٧٩٧	١٠٢٤٩١	١٠٨٨٨	١١٤٣٩	١٢٣٩٥	١٢٧٠٤	١٣٢٢٣	١٣٥١٣
رقائق البولي إستر	٦٩٢	١٠٠٩	١٠٣٦	١٠٢٩	١٠٤١	١٠٦٣	١٠٦٣	١١٠٣
بولي إيثيلين تيرفثالات	١٢٢٧١	١٣٤٦٠	١٣٨٥٤	١٤٦٢١	١٦٠٧٢	١٦٦٧٨	١٦٨٠٢	١٧٤٠٣
بولي ستايرين	١٠٥٩٩	١١٢٣١	١١٧٣٠	١٢١١١	١٢٧٤٤	١٢٩١٠	١٣٥٦٢	١٤٠٧٢
مطاط ، ستايرين ، بوتادايئن (SBR)	٧٦٥٠	٧٨٧٣	٧٩٦٣	٨١٢٦	٨٢٨٢	٨٥٢١	٨٥٦١	٨٧٩٣
ستايرين	١٣٨٧١	١٥٣١١	١٦٨٨٤	١٧٣٢٣	١٨٧١٣	١٩٣٢٤	٢٠٢٠٨	٢٢٤٠٥
خلات الفينيل	٣٠٦٩	٣١٠٠	٣٢٥١	٣٣٢١	٣٤٣٦	٣٥١١	٣٥١١	٣٥٧١
أحادي كلوريد الميثيل	١٩٩٣	٢١٨١٦	٢٢٧٢٨	٢٣٣٣١	٢٣٦٤٢	٢٤٠٤٧	٢٤٤٤٤	٢٥٢٨٩
متعدد كلوريد الميثيل	٢٠٤٦٧	٢١٧٧٤	٢٢٤٩٤	٢٣٥٨١	٢٤٠٠٣	٢٤٣٣٩	٢٤٩٤١	٢٥٤٨٥

● جدول (٢) الطاقة الإنتاجية الحقيقية والمتوقعة عالميا لبعض البتروكيميائيات حتى عام ٢٠٠٢ م (ألف طن متري سنوياً) .

الهامة منها صناعة مادة ميثيل ثالثي بوتيل الإيثـر(MTBE) والتي تضـاف بـدلاً من رباعي إيثيل الرصاص لرفع الرقم الأوكتاني لبنزين السيارات ، وقد أدى الطلب العالمي المتزايد على هذه المادة ، شكل (٢) ، إلى زيادة إنتاج سابك من خمسمائة ألف طن متري في عام ١٤٠٨هـ إلى مليون وتسعمائة ألف طن متري في عام ١٤١٣هـ ، كما تمت الإستفادة من الميثانول لإنتاج حمض الخل والفورمالدهيد والمواد البروتينية ذات القيمة الغذائية العالية .



● شكل (٢) الطلب العالمي لمادة ميثيل ثالثي بوتيل الإيثر (MTBE) .

صناعة الأسمدة

تعـدالعـلاقـة بين الصنـاعـات

البتروكيميائيـة والأسمدة علاقة تكـاملية إذ يتم الحصول على الهيدروجين اللازم لإنتاج الأمونيا من عمليـة إعادة التشكيل البخاري للميثـــــان (Steam Reforming) ، أمـــــا النيتروجين فيتم الحصــول عليه من وحـدة فصل الهواء ، وتستخـدم الأمـونيا لإقـامـة العديـد من الصناعات البتروكيميائيـة منها إنتاج مادة أكريلـونتريل المستخدمة في إنتاج الأليـاف الأكريليـة ، وإنتـاج اليوريـا التي تستخدم أيضـاً في صناعة الميـلامين والذي يتم استخـدامـه كلقيـم في إنتـاج راتنجـات الميلامين ــ فورمـالدهيـد وإنتاج راتنجـات اليوريا ـ الفورمالدهيد.

وتقـوم بـإنتـاج الأسمـدة (الأمـــونيـا واليـوريا والأسمـدة الفـوسفـاتية المركبـة والسائلة) ثلاث شركـات هي شركة الأسمدة العـربية السعـودية « ســافكو » ، والشركـة الوطنية للأسمدة الكيميائية « ابن البيطار »، وشركـــة الجبيل لـــــلأسمـــدة « سماد » . ويوضح الجدول (٣) الطاقة الإنتاجية لهذه الشركـات للأعـوام ١٤٠٦هـ ، ١٤١٠هــ ، ١٤١٢هـ ، ١٤١٣هـ .

● في مجال التسويق

أقامت سابك شركتين لتسويق منتجاتها البتروكيميائيـة والأسمدة إضافـة الى شركة ثالثة للخدمات الفنية وذلك كما يلي :ـ

* شركة سابك للتسـويق المحدودة ومهمتها تســويق البتروكيميـائيـات إلى دول الخليج العربي والدول العربية والعـالمية وقد قامت بـالفعل بـالتســويق الى ٧٠ دولـة كما انها اقـامت لها فروع خـارج المملكـة (أمريكـا وبريطانيا .... الخ) .

* شركة سابك للخدمات الفنية المحدودة .

* الشركـة العـربيـة السعـوديـة لتسـويق الأسمـــدة «سنـابك» ومهمتهـا العمل على تسويق الأسمدة محلياً وعالمياً .

شركـات القطـاع الخـاص

تسهم عدة شركـات من القطاع الخاص في الصنـاعـات البتروكيميائيـة بـالمملكـة ، بطـريقـة مبـاشرة أو غير مبـاشرة ، منهـا : شركـة التصنيع الـوطنيـة ، وشركـة صفـرا للمذيبـات العضويـة المحدودة والتي تـوجد بمدينـة ينبع وتنتج خمسون ألف طن متري من المذيبات العطرية . إضـافة إلى ذلك توجد بعض الشركـــات المســانـدة للصنـــاعـات البتروكيميـائيـة مثل الشركـــة السعـوديـة للصناعـات المتطورة ، وشركـة نماء ، وشركة صـدق والشركـة السعـوديـة للصنـاعـات الـدوائيـة والمستلـزمـات الطبيـة وشركـة التصنيع الـوطنية وشركـة سافكـو والشركة الخليجية المتحدة للتصنيع . كما تم تأسيس شركة جديـدة هي الشركة العربيـة للألياف الصنـــاعيـة «ابـن رشـد» بمـــدينـــة ينبع الصناعية والتي ســوف تنتج بإذن الله مائة وأربعون ألـف طن متري سنويا مـن ألياف وخيوط وحبيبات البـولي إستر. ومن المتوقع أن يبدأ إنتـاجها عام ١٤١٥هــ حيث تأخذ مــــادة اللقيم مـن حمض التيرفثـــــاليك المستـــوردة من الخارج مــؤقتــاً وإيثيلين جليكول مـن شركة ينبع للبتروكيميـائيات . إضـافـة لـذلك تم الترخيص من قبل وزارة الصناعة لعدد من المشـاريع الجديدة لإنتاج عـدد من المواد الكيميـــائيــة . وتشمل المواد المرخــص لانتاجهـــا من قبــــــل القطــــاع الخاص مايلي :ـ

● **بــولي إيثيلين تيرفثـــالات (PET) :** يستخـدم لإنتـاج ألياف وخيـوط وحبيبـات البـولي إستر التــي تستخـدم في صنـــاعـة النسيج والسجـــاد والقـواريـــر ، وبـوتلين جليكـول الـذي يستخـــدم في الصنـاعـات البلاستيكية وفي صناعة الأدويةوغيرها .

● **تترا هيدروفيـوران (THF) :** يستخدم كمذيب في العمليات الصناعية .

● **الإيثـانـول أمين :** يستخدم في معـالجة الغـاز والنفط لفصل الغـــازات الحمضيـة . كـما يستخـدم في إنتاج المنظفات الصنـاعية وإنتاج المواد المانعة للتـآكل . إضافة إلى ذلك بلا ماء حامض الماليئيك والذي يمكن انتاجه من البـوتان ويستخـدم في عملية راتنجـات البولي إستر وفي صناعة المبيدات الحشرية .

● **ثنائي تولووين آيزوسيانات (TDI) :** يستخـــدم لإنتــاج مــــادة البـولي يـــورثين (الإسفنج الصناعي).

● **ألكيل البنـــزيـن الخطي (LAB) :** يستخدم لإنتاج سلفونات ألكيل بنزين ، كما يعد من اهم المكونات الفعـالة المستخدمة في مساحيق الغسيل.

● **الأكريلـونتريل :** ينتج بـوساطـة شركة اللجين ، ويستخـدم في صنـاعـــة الأليـاف الصناعية .

نشاطـــات أخـــرى

تميَّـــزت منتجـــات الصنـــاعـــــات البتروكيميائيـة في المملكة بـالجودة العالميـة

[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
الأمونيا	٥٠٠	٧٠٠	١١٢٠,٤	١٥٠٠
اليوريا	٨٣٠	١٤٣٠	١٤٣٨,٨	٢٠٣٠
الأسمدة المركبة والفوسفاتية	—	٨٠٠	٤٨٥,٣	٨١٠
الأسمدة السائلة	—	١٠	١٠٤,٠	—
المجموع	١٣٣٠	٢٩٤٠	٣٠٤٥,٩	٤٣٤٠

● جدول (٣) الطاقة الإنتاجية للأسمدة في المملكة (ألف طن متري سنوياً)

حيث أقيمت مختبرات جـودة نـوعيـة في كل مصنع من المصـانع البتروكيميائيـة مزودة بأجهـزة حديثـة ، وتهدف مختبرات الجودة إلى متابعـة خط الإنتـاج بدءاً بقيـاس نقاوة المواد الخام قبل تصنيعهـا ، والمركبـات الـوسطيـة ، والمنتج النهـائي قبـل شحنـه وتسويقه ، وقد تبنّت سـابك برنامج (إدارة الجودة الشـاملـة) في كل مجمَّعـاتها الصنـاعيـة ممـا مكنهـا من الحصـول على شهـادة التفـوق مـن منظمـة المقـاييس العـالميـة (آي إس أو ٩٠٠٢) ، ويعـد ذلك توثيقاً دولياً بتفوق الصناعات الوطنية .

تنفق الشركات العالمية ملايين الدولارات في الأبحـاث والتطويـر إذ بلغت مصروفـات الأبحاث والتطويـر على سبيل المثال في شركة هـوكست الألمانية مليـار وثمانمائة وخمس وستون ألـف دولار فـي عام ١٩٩٢م مـع تخصيص نسبة مئـوية من المبيعات قـدرها ٦,٢ ٪ ، جدول (٤) . كما أن كثيراً من الدول تخصص مصروفـات سنـويـة لـلأبحـاث والتطويـر ومن أمثلة ذلك بلغ مـا خصصته أمريكـا في عام ١٩٩٢م مـائة وإحدى عشر وواحـد بليون ومـائة مليـون دولار ، ويبين الشكل (٣) بعـض المصروفـات التـي تخصصهـا بعض الـدول العـالميـة في هـذا المجال .

تتجه الأبحـاث العالمية لإنتـاج المحفزات لإستخدامهـا في الصناعـات البتروكيميائيـة وتطويـر إنتاجهـا حتى تكـون المادة المنتجه بكميات كبيرة وعـالية النقـاوة ، فقد أنتجت (CDTECH) مثلاً الـزيولايت الذي يستخدم بطريقـة تقنية التقطير المطـورة لإنتاج إيثيل البنزين دون استخـدام الزايلينـات وبتكلفة منخفضـة مقـارنـة بـالطـرق العـالميـة المستخدمة حالياً .

وتقـوم مـراكـز أبحـاث الصنـاعـات البتروكيميـائيـة في سـابك ومـدينـة الملك عبدالعـزيز للعلـوم والتقنية بـدعم الأبحاث العلمية في مجال الصناعات البتروكيميائية ، ويعد ذلك دعامة كبيرة نحو دراسة المشاكل العلمية في الصناعات البتروكيميائية وإيجاد البـدائل المنـاسبة . وقـد كـان للتعـاون بين القطـاع العـام ممثـلاً بمـراكـز الابحـاث في الجامعـات السعـوديـة ومـدينـة الملك عبدالعزيـز للعلوم والتقنية ومراكـز أبحاث القطـاع الخاص أثـر كبير في تطـويـر الصناعات البتروكيميائيـة الأمر الذي سوف يأتي ثماره قريباً بإذن الله .

البرازيل ١,٢
يوغوسلافيا ١,٣
الأرجنتين ١,٣
تايوان ١,٥
كوريا ١,٦
إستراليا ٢,٤
الهند ٢,٥
السويد ١٢,٨
بريطانيا ١٣,١
المانيا ٢١,٩
اليابان ٤٥,٩
امريكا ١١١,١
٢٠ ٤٠ ٦٠ ٨٠ ١٠٠ ١٢٠

● شكل (٣) المصروفات السنوية لبعض الدول في مجال البحث والتطوير (بلايين الدولارات) .

[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	
				[illegible]	[illegible]
هوكست	المانيا	٣٠١٣٦	١٣٥٤	١٨٦٥	٦,٢
سيبا جايجي	سويسرا	١٥٨٦٩	-	١٦٧٨	١٠,٦
أي سي أي	بريطانيا	٢١٥٢٠	٦٨٧	١٣٢٨	٦,٢
ميتسوبيشي البتروكيميائية	اليابان	٣٩٥٢	١٦٧	١٧١	٤,٣
داوكيميكال	أمريكا	١٨٩٧١	١٧٢	١٢٨٩	٦,٨
رون بولان	فرنسا	١٤٩٢٢	٧٨٨	١٠٢١	٦,٨

● جدول (٤) مبيعات وأرباح ومصروفات بعض الشركات الكيميائية الكبرى في الأبحاث والتطوير لعام ١٩٩٢م (بملايين الدولارات)

آفـــاق مستقبليــــة

بـدأت الصنـاعـات البتروكيميـائية في التـوسع الأفقي والـرأسي وإستغـلال غـاز البترول المسيَّل (LPG) والـذي يتكـون معظمـه من البروبـان والبـوتـان وكـذلك إستخـدام النفثـا لإنتـاج العطـريـات . ويستخـدم غـاز البترول المسيَّل في إنتـاج العطـريات مبـاشرة وفقا للتقنيـات العالميـة المتـاحـة ، وكذلك في إنتـاج الأكـريلـونتريل وميثيل ثالثي بـوتيل الإيثر (MTBE) ، كما أن القطـاع الخاص يتجـه نحـو الإنتـاج والإستثمار في المواد النهـائيـة المنتجـة بوسـاطـة سـابك « الجديدة » وكـذلك المواد الوسطية للمنتوجات النهائية .

تستعـد سـابك ، في الـوقت الحاضـر ، لإنتـاج عـدد مـن الراتنجـات مثـل مطـاط أكريلونـتريـل ـ البوتادايئـين ـ ستايـرين (ABS) وبـولي أسيتال والبـولي إستر غير المشبع . إضافة لـذلك فإن الشركة السعودية للراتنجات الصنـاعية بجدة تقوم حـاليـا بإنتـاج راتنجـات البـولي إستر وراتنجات الفينول ـ فورمالدهيد وراتنجات الألكيد ، كما يُشيَّـد ـ في مجمَّـع سماد ـ أول مصنع لإنتاج مـادة ٢ ـ إيثيل هكسـانـول التي تستخدم في مجالات عديدة مثل اللدائن ، الأصبـاغ والطـلاء ، الأقمشـة ، العـوازل وغيرها .

أجهزة التحليل الكيميائي

د . عدلي فضل العطار

ركز العاملون في الكيمياء التحليلية في الماضي على الخواص الفيزيائية للتعرف على المركبات الكيميائية وخاصة العضوية منها ، ومن هذه الخواص اللون والرائحة والشكل البلوري والكثافة ودرجتي الإنصهار والغليان ، يلي ذلك التعرف على العناصر المكونة للمركب بالاضافة للكربون والهيدروجين وذلك عن طريق الكشف الكيفي للعناصر مثل النيتروجين والهالوجين والكبريت ، ويتم ذلك بحرق المركب لمعرفة وجود أو عدم وجود العناصر آنفة الذكر . وقد يلجأ العاملون كذلك إلى إجراء سلسلة من التفاعلات الكيميائية لتعيين المجموعة الوظيفية (Functional Group) التي قد تتواجد في المركب الأمر الذي قد يأخذ وقتاً طويلاً .

وقد تطورت صناعة أجهزة التحليل الكيميائي في الوقت الحاضر ، وخاصة الأجهزة الإلكترونية ، مما ساعد في اجراء قياسات فيزيائية على المركبات الكيميائية أمكن بوساطتها التعرف على المجموعات الوظيفية الموجودة في تلك المركبات وكذلك معرفة الصيغة الجزيئية والبنائية للمركب خلال وقت قصير وبدقة عالية .

الأجهزة

يمكن تقسيم أجهزة التحليل الكيميائي إلى ثلاث مجموعات رئيسة حسب الطرق المستخدمة ، هي :-

١ - الطرق الكروماتوجرافية

تعد الطرق الكروماتوجرافية (Chromatographic Methods) من أهم الطرق في التحليل الكيميائي وأكثرها شيوعاً لدقتها وحساسيتها العاليتين وهي تعتمد على توزع مكونات المادة المراد فصلها بين طورين (phases) أحدهما ثابت والاخر متحرك ، ومن هذه الطرق مايلي:-

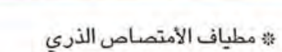
* الكروماتوجرافيا الغازية السائلة
(Gas Liquid Chromatography — GLC)
* الكروماتوجرافيا الغازية الصلبة
(Gas Solid Chromatography — GSC)
* الكروماتوجرافيا السائلة السائلة
(Liquid Liquid Chrom- — LLC) atography
* الكروماتوجرافيا السائلة ذات الأداء العالي
(High Performance Liquid Chromatography — HPLC)
* الكروماتوجرافيا ذات الطبقة الرقيقة
(Thin Layer Chromatography — TLC)

٢ - طرق التحليل الطيفي

تعد هذه الطرق اكثر شيوعاً في التحليل الكيميائي نظراً لسهولتها وسرعتها بالاضافة لدقتها وحساسيتها العاليتين ، وهي تعتمد على إنبعاث أو إمتصاص جزء من الأشعة المنبعثة أو الممتصة التي تعبّر عن تركيز المادة بينما يعطي طول موجتها فكرة عن نوع المادة المحللة ، أي أن هذه الطرق تستخدم للتحليل الكمي والكيفي معاً .

ويتطلب إجراء هذا التحليل وجود أجهزة خاصة تعرف كل منها باسم نوع الأشعة المنبعثة من مصدر داخل جهاز التحليل ، ومن أهم هذه الأجهزة مايلي: -

* مطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية
(Visible and Ultraviolet Spectro-photometer)
* مطياف الأشعة تحت الحمراء
(Infrared Spectrophotometer - IR)
* مطياف الطنين النووي المغناطيسي
(Nuclear Magnetic Resonance Spectro-photometer - NMR)



* مطياف الأمتصاص الذري
(Atomic Absorption Spectrophotometer - AAS)
* مطياف الأنبعاث الذري في البلازما ويسمى ازدواج البلازما الحاث
(Inductively Coupled Plasma - ICP)

٣ - طرق التحليل الكهربائي

يعتمد مبدأ هذه الطرق على قياس تيار الإنتشار المار في خلية التحليل التي تحتوي على قطبين أحدهما يعمل كدليل مثل قطب البلاتين أو الكربون أو قطب الزئبق المتساقط بينما يعمل القطب الآخر كمرجع يسمى قطب مرجع ومن امثلته قطب الكالوميل (Calomel Electorode) . ويتكون هذا القطب من زئبق و كلوريد الزئبق الاحادي ومحلول كلوريد البوتاسيوم المشبع .

يتم في هذه الطريقة زيادة الجهد في الخلية حتى تصل إلى جهد تفكك الأيون المراد تحليله ، وينشأ بذلك تيار كهربائي نتيجة لتأكسد أو إختزال هذا الأيون ، وبرسم العلاقة بين الجهد المستخدم والتيار يمكن الحصول على منحنى يعطي معلومة كمية وكيفية عن المادة المؤكسدة أو المختزلة حيث يتناسب تيار الانتشار طردياً مع تركيز المادة .

ومن أهم هذه الطرق وأكثرها أستعمالاً في معظم مجالات التحليل مايلي :-

١ - طرق البولاروجرافيا (Polarography)
٢ - طرق الفولتاميتري (Voltammetry)

عزيزي القارىء

هذه لمحة سريعة عن أسماء أهم أجهزة التحليل الكيميائي . أما الجديد في هذا العلم فقد أمكن ربط جهازين مختلفين معاً للا ستفادة من مميزاتهما مثل:-

١ــ جهاز الكروماتـوجرافيا الغازية المقترن مع جهاز مطياف الكتلة
(Gas Chromatograph / Mass Spectrometer - GC / MS)

٢ ـ جهـاز الكروماتـوجرافيا الغازيـة مع جهاز مطياف الأشعـة تحت الحـمراء.
(Gas Chromatograph / Infrared Spectrometer - GC/IR)

٣ ـ جهـاز ازدواج البلازمـا الحـاث مـع مطياف الكتلـة .
(Inductively Coupled Plasma / Mass Spectrometer - ICP / MS)

يمكن تناول الأجهزة المذكورة تباعاً إن شاء الله ، وسيتناول هذا العـدد جهاز الكروماتـوجرافيا الغازية وذلك كما يلي:—

جهاز الكروماتوجرافيا الغازية

تـم إكتشـاف هـذا الجهـاز عـام ١٩٥٢ بوساطة جيمس ومارتن (James and Martin) ، ويعـد الجهـاز الأكثر إنتشاراً في التحـاليل الكيميـائيـة والدراسـات البيئيـة مقارنة بطرق الكرومـاتوجـرافية الأخـرى ، حيث يستخدم في التحليل الكيفي والكمي لخليـط من الغـازات أو السوائل أو المواد الصلبة المتطـايرة . يتم في هذه الطريقـة إذابة المواد الصلبـة في مذيب منـاسب ومن ثم تحقن في الجهـاز . وعلى سبيل المثـال يمكن فصل البنـزين (درجة الغليـان ٨٠,١ مْ) من الهكسان الحلقي (درجـة الغليان ٨٠,٨ مْ) بإستخـدام(GLC) بينما يصعب ذلك أو يكـاد يكـون مستحيلاً بـوساطـة إستخـدام طـرق التقطير التقليـديـة . ويمكـن استخـدام هـذا الجهـازلفصل أكثـر من مـائة مـركب من الهيدروكربونات الموجودة في الجازولين .

تطبيقات الجهاز

يستخـدم جهاز الكروماتوجرافيا الغازية في العديد من التحاليل الكيميائية من أهمها مايلي :ـ

١ــ التعـرف على المركبـات الهيدروكـربونيـة الغازيـة والسائلة المتـواجدة في البترول وتقـدير كمياتها .

٢ـ تحليـل وتقديـر مكونـات الأدوية بما فيهـا المخدرات .

٣ـ تقديـر الأحمـاض الدهنيـة ذات الـوزن الجزيئي المرتفع بعـد تحويلهـا إلى مـركبـات متطايرة (على هيئة إستيرات الميثيل) .

٤ــ تقديـر الكحـولات (الأغوال) في الـدم أو المواد الغذائية .

٥ـ تقديـر الغـازات والمواد البترولية المتواجدة في الهواء .

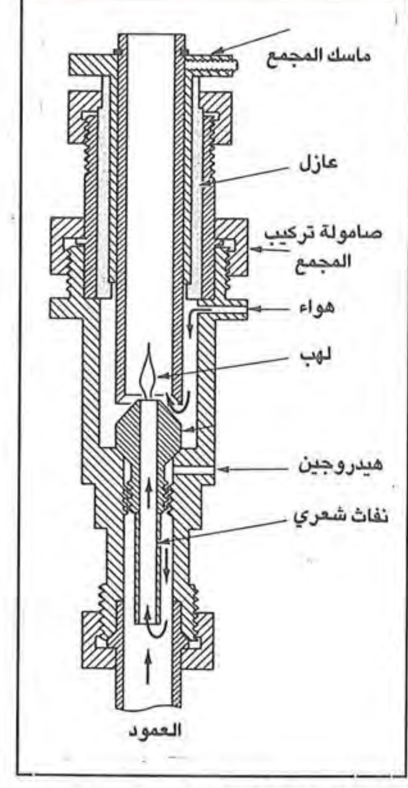
٦ـ تقـديـر الهيـدروكربونـات الهالوجينيـة المتواجدة في المياه .

٧ـ تقدير مركبـات الفوسفـور العضويـة والمركبات العضوية المتطايـرة المتواجدة في مياه الشرب .

٨ ـ فصـل خليـط مـن الغـازات أو السوائـل وتقديرهـا .

٩ـ تقدير المبيـدات الحشرية في المياه و التربة و النبات .

١٠ـ تقديـر بعض الفلزات السـامة مثـل الزئبق والسيلنيـوم والـزرنيخ والكـروم والـرصـاص والقصديـر والبريليوم وذلك عـن طريق اجـراء تفاعل هذه الفلـزات مع عامل تعقيد (Ligand) وعمل معقدات متطايرة .



● شكل (٢) قطاع في مقدِّر التأين اللهبي .

مكونات الجهاز

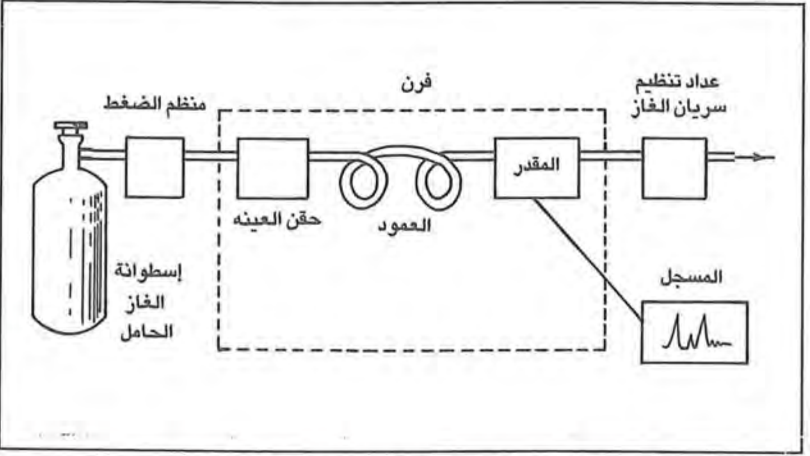
يتكـون جهاز الكـرومـاتـوجرافيـا الغازيـة السائلة (GLC) كما في الشكل (١) من الأجزاء الرئيسة التالية :ـ

١ ـ عمود الغاز الحامل

يجب ان يكـون الغـاز الحامل من الغـازات الخاملة كيميائياً في الظروف العادية من الضغط ودرجة الحرارة وهو يعرف بـالغاز الحامل لأنه يحمل معـه أبخـرة المواد المراد فصلهـا ، ويستخـدم في هـذه الحالـة غـاز الهيليـوم أو النيتروجين أو الأرجون .

٢ ـ غرفة حقن العينة

يتم حقن العينـة المراد فصلها بـوسـاطـة الحاقن (Syringe) في غـرفـة داخل الفـرن تحتـوي على سـدادة معينـة (Septum) تنفتح عند الأستخدام وتنغلق عند سحب إبرة الحاقن،



● شكل (١) رسم تخطيطي لمكونات جهاز GLC .

وتتم عملية الحقن بسرعة كي تتبخر العينة فوراً عند حقنها ، علماً بأن كميتها لاتتجاوز عدة أجزاء من الميكرولتر (10^{-6} ليتر) للعينة السائلة وعدة ملليترات (10^{-3} ليتر) للعينة الغازية .

٣ـ العمود الكروماتوجرافي

يوجد نوعان من الأعمدة المستخدمة في جهاز GLC هما : ـ العمود المعبأ (Packed Column) ، ويملأ ـ عادة ـ بحبيبات المادة الصلبة التي تسمى الدعامة والمطلية بطبقة من الطور السائل (Liquid Phase) ، ويصنع العمود في الغالب من الزجاج أومن الفولاذ (Stainless Steel) بطول يتراوح مابين متر الى ٦ أمتار وقطر لايتجاوز بضع مليمترات .

أما العمود الثاني فيسمى العمود الشعري (Capillary Column) ، وهو عبارة عن أنبوب زجاجي طويل جداً يتراوح طوله من ١٥ إلى ٥٠ متراً وقطره حوالي ١ مليمتر ، وهو غير معبأ ولكن سطحه الداخلي مطلي بطبقة رقيقة جداً من الطور السائل .

ويشترط في الطور السائل المستخدم في العمود أن يكون غير متطاير وثابت حرارياً عند درجات الحرارة المستخدمة ولا يتفاعل مع المواد المراد تحليلها (فصلها) .

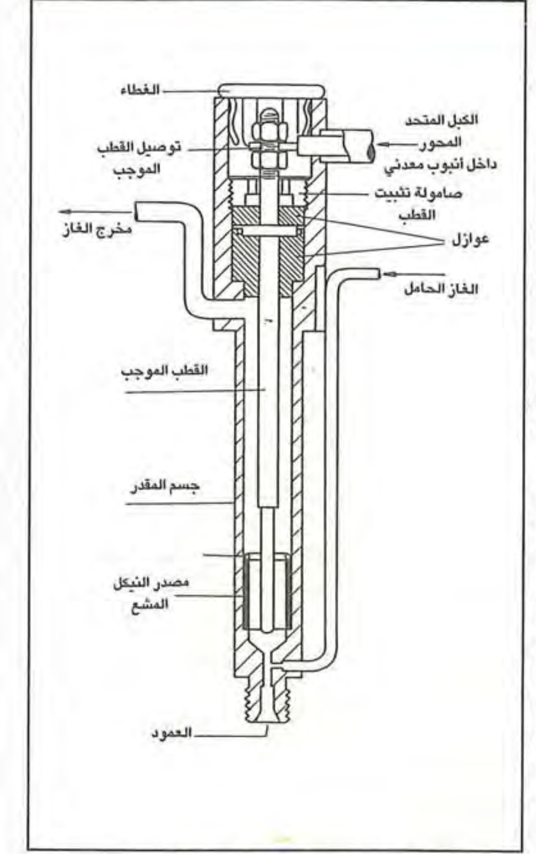
وتعتمد عملية الفصل بدرجة كبيرة على إختيار الطور السائل الملائم . أما نسبة وزن الطور السائل إلى وزن الدعامة فتتراوح من١٪ إلى ١٠٪ من الوزن الكلي .

٤ـ المُقَدِّر

يجب أن يكون المُقَدِّر (Detector) حساس للمادة المراد فصلها ويعطى استجابة معينة تتناسب مع تركيز تلك المادة في الغاز الحامل ، وتستخدم في حالة الكروماتوجرافيا الغازية عدة أنواع من المُقَدِّرات الغازية مثل : ـ

مُقَدِّر التأين اللهبي ، مُقَدِّر الأسر الألكتروني ، المُقَدِّر ذو التوصيل الحراري ، مُقَدِّر النيتروجين والفوسفور ، مُقَدِّر التوصيل الاليكروليتي (Electrolyte) ، مُقَدِّرالتأين بتأثير الضوء (Photoionization) ، مُقَدِّر قياس الضوء اللهبي (Flame photometric) .

يتم تسخين المُقَدِّر عند درجة حرارة ملائمة وذلك كي لاتتكثف المادة المراد تحليلها ، وتعتمد جميع المُقَدِّرات المستخدمة على قياس خاصية فيزيائية مثل التوصيل الحراري أو التأين اللهبي الخ . وعليه فإن المُقَدِّر يقيس المواد بناء على مدى تأثيرها على الخواص



● شكل (٤) قطاع في مُقَدِّر الأسر الإلكتروني .

الفيزيائية للغاز الحامل ، ومن أهم هذه المُقَدِّرات وأكثرها شيوعاً مايلي: ـ

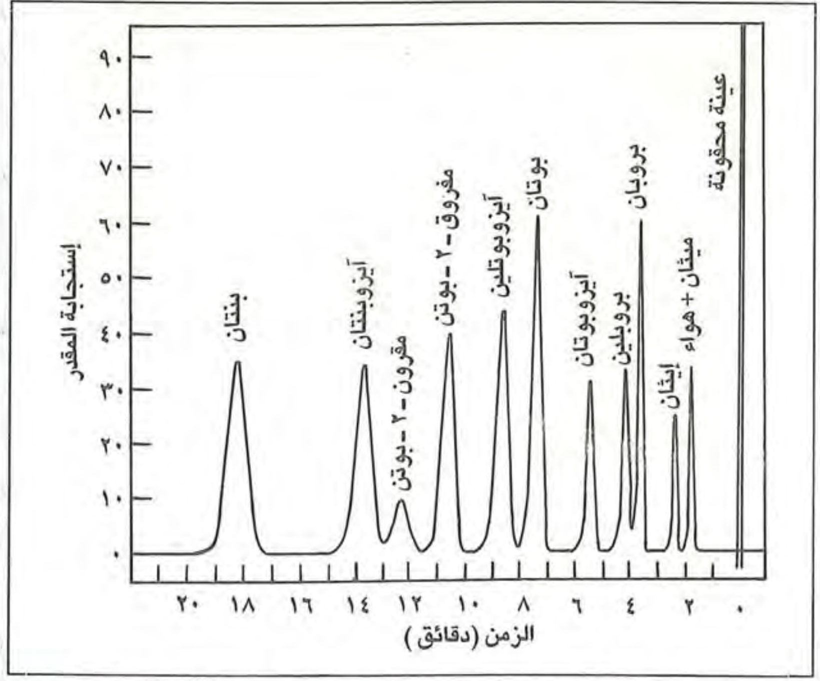
(أ) مُقَدِّر التأين اللهبي

يتكون مُقَدِّر التأين اللهبي (Flame Ionization Detector-FID) كما في الشكل (٢) من موقد صغير يُغَذَّى بالهيدروجين والهواء كي يستمر في إنتاج اللهب ، ويحتوي على قطبين مختلفين في الشحنة وفرق الجهد ، وعندما يمر الغاز الحامل ومعه المركبات العضوية خلال اللهب تتأين تلك المركبات مما يؤدي لانتاج تيار كهربائي بين القطبين تتناسب شدته مع كمية المادة المتأينة .

مما يجدر ذكره ان حساسية هذا المُقَدِّر عالية جداً في حدود النانوجرام . ويستخدم لفصل المركبات الهيدروكربونية وجميع المركبات التي تتأين في اللهب ، شكل (٣) ، ولكن يعد هذا المُقَدِّر غير حساس للمبيدات الحشرية .

(ب) مُقَدِّر الأسر الإلكتروني

يتكون مُقَدِّر الأسر الألكتروني (Electron Capture Detector- ECD) ، شكل (٤) ، من قطبين مصعد (Anode) ومهبط



● شكل (٣) فصل مخلوط مكون من غازات هيدروكربونية بوساطة مُقَدِّر التأين اللهبي .

(Cathode) ، وهو عبارة عن صفيحة رقيقة من معدن مشع ـــ على شكل إسطوانة ـ يطلق أشعة بيتا ß (إلكترونات) مثل نظير عنصر النيكل (^{63}Ni) ، ومن مميزات هذا المُقَدِّر أنه لايحتاج إلى غازات إضافية مثل الأكسجين والهيدروجين وإنما يحتاج إلى غاز حامل فقط مثل النيتروجين أوالهيليوم ، ويستخدم في هذا المُقَدِّر فرق جهد من ٢٠ إلى ٥٠ فولتاً بين المصعد والمهبط وعند ذلك تنطلق الإلكترونات بشكل سيل محدثة تياراً كهربائياً ، وعند مرور الغاز الحامل ومعه مركب عضوي يحتوي على الهالوجينات ((F, Cl , Br)) أوالكبريت (S) أو مجموعة النيترو (NO2 -) مثلاً ، فإن هذا المركب سوف يستأثر لنفسه ببعض الإلكترونات ، أي أنه يأسر عدداً منها ويتحول إلى أيون سالب كبير ذي حركة أقل بكثير من حركة الإلكترون وعندها ينتج نقص في التيار الكهربائي المار بين القطبين .

وتصل حساسية هذا المقدار من النانوجرام إلى البيكوجرام (١٠$^{-٩}$ إلى ١٠ $^{-١٢}$ جرام) ويعد هذا المُقَدِّر مهم جداً في فصل وتقدير المبيدات الحشرية .

٥ ـ الفرن

وهو وحدة تسخين يوضع في داخله العمود المعبأ أو الشعري أو كلاهما ، وغرفة حقن العينة ، والمُقَدِّر . ويتم التحكم في درجة حرارة الأجزاء الثلاثه من جهاز الـ (GLC) كل على حده وذلك كما يلي : ـ

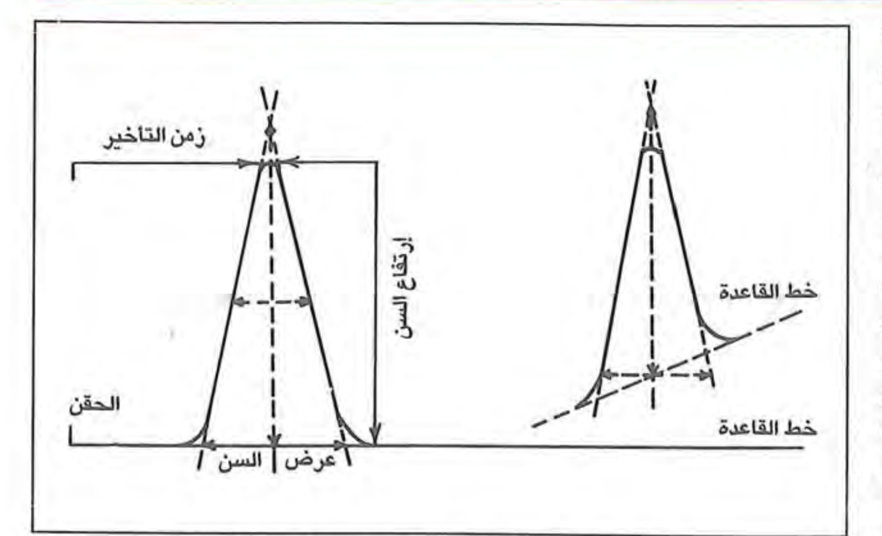
(أ) غرفة الحقن : يجب أن تكون درجة حرارة هذا الجزء أعلى من درجة حرارة الفرن المحتوي على العمود بحوالي عشرين درجة مئوية حتى يتم إدخال العينة في العمود بسرعة بحيث لا تتكثف المادة في غرفة الحقن .

(ب) المُقَدِّر : يجب أن تكون درجة حرارته أعلى من درجة حرارة الفرن بحوالي ٣٠ْ إلى ٥٠ْ درجة مئوية وذلك لمنع تكثف المواد المراد فصلها وبالتالي ضمان خروج المادة نهائيا من الجهاز لأن تكثف العينة داخل المُقَدِّر يؤدي إلى الحاجة لتنظيفة .

(جـ) الأعمدة : وتوضع في الحيز المتبقي من الفرن ، يمكن تسخين هذا الجزء اما عند درجة حرارة ثابته (Isothermal) ، أو درجة حرارة متدرجة . تتم برمجة درجة الحرارة بحيث تزداد بشكل منتظم مع الزمن وبالمعدل المطلوب حسب ظروف التحليل ، مما يجعل المكونات ذات درجات الغليان المنخفضة تنفصل عن بعضها بشكل جيد عند درجات الحرارة المنخفضة ، بينما تنفصل المكونات ذات درجات الغليان العالية عند درجات الحرارة العالية للعمود وفي وقت معقول .

٦ ـ المسجّل

وهو الجزء النهائي من الجهاز الذي تستخرج فيه النتائج عن طريق تبيانها في طابعة أو راسمة (Printer or Plotter) .



● شكل (٥) طريقة قياس كل من ارتفاع السن أو مساحة السن .

طريقة عمل الجهاز

١ ـ يجب اختيار العمود والمقدر المناسبين لتحليل وفصل المواد المراد تقديرها ؛ ويعتمد ذلك على طبيعة المادة وعلى درجة الحساسية المطلوبة .

٢ ـ يمرر الغاز الحامل (نيتروجين أو هيليوم) من أسطوانة مضغوطة خلال منظم الضغط الذي يتحكم في معدل سريان الغاز .

٣ ـ يتم تشغيل الجهاز بالطريقة المعتادة وتثبت درجات الحرارة لكل من المُقَدِّر والفرن وغرف حقن العينة كماسبق ذكره ؛ مع الأخذ بعين الإعتبار إستخدام غازي الهيدروجين والأكسجين في حالة استخدام مُقَدِّر التأين اللهبي .

٤ ـ يتم حقن (Injection) المذيب المستخدم مثل الهسكان أو التولوين لوحده عدة مرات وفي كل مرة نلاحظ المسجل حيث لايظهر سن (Peak) إضافي عدا سن المذيب .

٥ ـ يتم تحضير محاليل معلومة التركيز من المادة المراد قياسها مثلاً : (٠,٢ ، ٠,٤ ، ٠,٦ ، ٠,٨ جرام / ليتر من المذيب) .

٦ ـ يحقن كل محلول من المحاليل السابقة على حدة ويسجل في كل مرة زمن التأخير (الأستبقاء) للسن (Retention Time) ـ الزمن بالدقائق من لحظة الحقن حتى ظهور السن ـ وارتفاعها (Peak Height) أو مساحتها (Peak Area) ، شكل (٥) .

٧ ـ يحقن المحلول المجهول ويسجل زمن التأخير وارتفاع السن .

٨ ـ ترسم العلاقة بين التركيز وارتفاع السن وإيجاد المنحنى القياسي .

٩ ـ إيجاد تركيز المجهول بمعلومية ارتفاع السن من المنحنى القياسي وكذلك التأكد من زمن التأخير ، فإذا كان مساو تماماً لزمن تأخير المحلول القياسي يدل ذلك على أن المادة المجهولة هي نفس المادة القياسية .

١٠ـ في حالة المخاليط يمكن اتباع مايلي : ـ

(أ) حقن كل مادة من مكونات المخلوط على حده لمعرفة زمن التأخير لكل مركب ثم حقنها وهي مجتمعة في المخلوط بحيث يمثل كل سن من الأسنان الناتجه مركب واحد فقط ، وبوساطه عمل مخاليط قياسية مختلفة التراكيز كما سبق ذكره يمكن تسجيل إرتفاع السن .

(ب) حقن المخلوط المجهول ، ومن الأسنان الناتجة للمخاليط القياسية المذكورة يمكن معرفة عدد مكونات المخلوط بعد مقارنتها بزمن التأخير في المخلوط القياسي ، وكذلك إيجاد تركيزها بمعرفة ارتفاع الأسنان .

مصطلحات علمية

● **زيت إمتصاص** — **Absorption Oil**

زيت نفطي خفيف كالهكسان يستخدم لإستعادة الجازولين الطبيعي من الغاز الرطب ، ويتم فصل الجازولين عن الزيت المستخدم بالتقطير .

● **مضافة** — **Additive**

مادة تضاف إلى أخرى لتحسينها أو تقويتها أو تغييرها بأية كيفية ، مثل رباعي إيثيل الرصاص أو ميثيل ثالثي بوتيل الإيثر الذي يضاف إلى الجازولين لمنع الخبط بالمحرك .

● **ألكلة** — **Alkylation**

طريقة تكرار مستخدمة في صناعة النفط تجمع كيميائيا بين برافينات غير نظامية مع هيدروكربونات أوليفينية .

● **محفّز** — **Catalyst**

مادة بادئة أو مسرعة لتفاعل كيميائي دون أن تتأثر به ، حيث تحافظ على نسبها وتركيبها حتى نهاية التفاعل .

● **تكسير محفَّز** — **Catalytic Cracking**

تحويل الهيدروكربونات ذات درجات الغليان المرتفعة إلى أنواع ذات درجات غليان منخفضة ، بإستخدام محفّز .

● **إعادة التشكيل المحفَّز**

Catalytic Reforming

إعادة ترتيب جزيئات الهيدروكربونات في اللقيم الذي له نفس مدى غليان الجازولين ، لتشكيل هيدروكربونات ذات صفات مقاومة للخبط .

● **تكويك** — **Coking**

طريقة تكسير حراري لكامل البقايا الثقيلة من النفط الخام إلى نواتج نفطية خفيفة ومنتج ثانوي من كوك النفط .

● **تكسير** — **Cracking**

عملية ينتج عنها زيادة نسبة المركبات الهيدروكربونية الأخف أو الأكثر تطايراً في النفط وذلك بتكسير الجزيئات الهيدروكربونية الأكبر إلى جزيئات أصغر .

● **مجّ** — **Desorption**

عملية نزع مادة ما عن مادة صلبة أو سائلة كانت ممتزة عليها بالتسخين أو بتخفيف الضغط أو بوجود مادة أخرى أكثر قدرة على الإمتزاز .

● **جازولين** — **Gasoline**

سائل عديم اللون أو ذات لون أصفر فاتح يتكون أساساً من مزيج من الهيدروكربونات (C_{11} - C_5) ، ويعد النفط المصدر الرئيس له . ويستعمل كمذيب ووقود للمحركات .

● **مثبِّط** — **Inhibitor**

مادة كيميائية تقوم بإبطاء أو إيقاف تفاعل كيميائي غير مرغوب فيه ، مثل تفاعلات التآكل أو الأكسدة أو البلمرة .

● **تماكب** — **Isomerization**

طريقة متبعة في عمليات تكرير النفط لتحويل السلاسل الهيدروكربونية الخطية أو القليلة التفرع إلى سلاسل برافينية متفرعة بهدف رفع عدد أوكتان الجازولين .

● **متماكبات (آيزوميرات)** — **Isomers**

مركبات كيميائية ذات تركيب واحد وكتلة جزيئية واحدة لكنها تختلف في الصيغ البنائية لجزيئاتها (وضع الذرات والمجموعات الذرية في المستوي أو الفراغ) وخواصها الفيزيائية والكيميائية .

● **غاز البترول المُسَيَّل**

Liquefied Petroleum Gas (LPG)

مزيج من الهيدروكربونات الخفيفة ، يتكون بصورة أساس من البروبان والبوتان ، يوجد في الحالة الغازية عند الظروف العادية من الضغط ودرجة الحرارة ، ويتحول إلى سائل بزيادة الضغط أو خفض درجة الحرارة .

● **النفثا** — **Naphtha**

قطفة نفطية بين الجازولين والكيروسين تتقطر بدءاً من ٣٠° حتى مدى ١٠٠° ـ ٢٠٠°م تبعاً لنوعية النفثا خفيفة أو ثقيلة ، وتستخدم النفثا بأنواعها المختلفة كمواد خام في الصناعات البتروكيميائية .

● **بلمرة** — **Polymerization**

إتحاد كيميائي لجزيئتين أو أكثر لتشكيل جزيئات أكبر تسمى بوليميرات .

● **غازات المصافي** — **Refinary gases**

غازات تنتج أثناء تكرير ومعالجة النفط والمنتجات النفطية ، وتتألف بشكل رئيس من هيدروكربونات C_1 إلى C_4 مع كميات متباينة من الهيدروجين والنتروجين وكبريتيد الهيدروجين .

● **تكسير بخاري**

Steam Cracking

عملية تكسير لمشتقات نفطية تتم بالبخار لإنتاج هيدروكربونات أوليفينية تستخدم كلقيم في الصناعات البتروكيميائية ، وأهمها الإيثيلين والبروبلين والبوتلينات والبوتادايئين .

● **تكسير حراري**

Thermal Cracking

عملية تكسير ، تتم بفعل الحرارة والضغط ، للمشتقات النفطية المتوسطة أو الثقيلة مثل النفثا والمازوت وزيت الوقود إلى منتجات أخف ذات قيمة عالية .

المصدر :

- معجم مصطلحات العلم والتكنولوجيا (معهد الإنماء العربي)
- البنك الآلي السعودي للمصطلحات (باسم) مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية

فيتامين (هـ) وأمراض القلب

أشارت دراستان في الولايات المتحدة الأمريكية إلى أن تناول كميات كبيرة من المواد الغذائية المحتوية على فيتامين ــ هـ (Vitamin- E) يؤدي ـ بـإذن الله ـ إلى خفض حاد في مخاطر التعرض لأمراض القلب بين متوسطي العمر من الرجال والنساء.

تتسبب تفاعلات الأكسدة في أضرار يمكن أن تؤدي إلى تغيرات بدنية ينجم عنها أمراض عديدة مرتبطة بالعمر من إعتام العيون وبدايات السرطان وإلتهاب المفاصل إلى أمراض القلب. وحيث أنه من المعلوم أن فيتامين ـ هـ يعد من المواد التي تعمل على إيقاف تفاعلات الأكسدة، وعليه فليس غريباً أن يقضي العلماء العقد الماضي أو أكثر من ذلك يبحثون في دوره في إيقاف أوتقليل التغيرات المتعلقة بالعمر في الحيوانات والخلايا المستنبتة، حتى أن هناك عدد من الفرق الطبية إستخدمت فيتامين ـ هـ لإيقاف تفاعلات الأكسدة عند البشر.

حاول عدد من الباحثين، في دراستين تفصيليتين اجريتا في المستشفى النسائي ومدرسة هارفارد في بوسطن (Boston)، قياس ومعرفة فيما إذا كان الإفراط في تناول الفيتامين يحمي من أمراض تؤدي إلى التعرض للنوبات القلبية أو الحالات البسيطة التي لا تحتاج إلى عملية جراحية لوضع مجرى جانبي للشريان التاجي، وقد أعطت تلك الدراستين نتائج إيجابية.

وفرت استبيانات وجهت للعاملين في المجال الطبي من النساء والرجال معلومات هامة عن أثر نمط الحياة والغذاء على أمراض القلب، وقد شملت الدراسة التي استمرت ثمان سنوات ٨٧٢٤٥ ممرضة على رأس العمل. أما الرجال فقد كانت الدراسة لمدة اربع سنوات وشملت ٣٩٩١٠ من الذكور العاملين في المجال الصحي (أطباء بيطريون، وأطباء أسنان، وصيادلة، وأطباء عظام، وأطباء عيون، وأطباء أطفال). ومن تلك الدراستين لاحظ عالم الأوبئة **مير ستامبفر** (MeirStampfer) أن المشاركين (من الرجال والنساء) الذين تناولوا كمية إضافية من فيتامين ـ هـ لمدة سنتين على الأقل، قلت نسبة إصابتهم بالنوبات القلبية بمعدل ٤٠٪ عن الأشخاص الذين حصلوا عليه فقط من المصادر الغذائية الغنية بفيتامين ـ هـ والتي تشمل الزيوت النباتية والسمن النباتي والبندق والحبوب. كما لوحظ أن كمية الجرعة الإضافية ليست ذات شأن، وقد أشار الباحث المذكور إلى أن كمية فيتامين ـ هـ الموصى بها يومياً كمستوى نموذجي للغذاء في الولايات المتحدة الأمريكية هي عشر وحدات دولية للرجل وثمان وحدات دولية للمرأة.

يقول **ستامبفر**: إنه يتوقع أن يكون إستعمال فيتامين ــ هـ دلالة على الحياة الصحية الممتازة، وأن أثره الحميد في تقليل الإصابة بأمراض القلب لأشخاص تختلف أنماط سلوكهم الحياتية والغذائية قد يفسر كيفية عمله في الجسم، لكن هذا لم يحدث، فقد وُجِدَ أن ترك التدخين وتناول فيتامين ج ـ مضاد آخر للتأكسد ـ وعوامل أخرى يُظَن أنها تقلل من مخاطر أمراض القلب، أضعفت ـ بدرجة صغيرة ـ من تأثير الوقاية لفيتامين ـ هـ. كما وجد الباحثون أن الكاروتين (Carotin) ـ نوع آخر من مضادات التأكسد ــ يمكن أن يمنح الرجال المدخنين بعض الحماية من أمراض القلب، ويضيف ستامبفر "مع أنه يمكن أن توجد نفس الحالة عند النساء، إلا أن فريقه لم يحلل البيانات المتوفرة حول المرضات".

ولاحظ **دانييل ستنبيرج** (Daniel Steinberg) من جامعة كلفورنيا ـ سان دييجو أن تلك الدراستين الواسعتين تدعم بقوة البيانات التي جمعها هو ومجموعات أخرى عن الحيوانات تُري أن تأكسد البروتينات الدهنية منخفضة الكثافة ـ يطلق عليها البروتينات الدهنية الرديئة ـ يمكن أن تلعب دوراً هاماً في تصلب الشرايين، ويضيف **إيشواريال جيالال** (Ishwarial Jialal) من المركز الطبي في جامعة جنوب غرب تكساس ـ دالاس «أنها أكثر الفرضيات قبولاً لتفسير البيانات الجديدة».

يحذر كل من **جيالال** و **ستينبرج** من إعتماد المستهلكين على الفيتامين، حيث أن الدراسات الوبائية ـ بغض النظر عن أحجامها ـ لا تستطيع إثبات فائدته أو تقييم سبب فائدته. وأن الدراسات التي يمكن التحكم فيها وتمثل عينات عشوائية ويمكن أن تعطي نتائج إيجابية قد تحتاج لخمس سنوات.

وحتى ذلك الحين يقول **ستينبرج**: "دعونا نحتفظ بفيتامين ـ هـ"، ولكن **جيالا** يعترف بأن هذا يصعب عمله، ويضيف "أنا لا أتناوله، ومع ذلك فأنا مقتنع بفعاليته".





الرقم المفقود

أ ب ج د
\+ أ ب ج
______
ق ك ل م ن

في عملية الجمع السابقة كل حرف من الحروف يمثل رقماً يختلف عن الأرقام التي تمثلها الحروف الأخرى والأرقام تبدأ من صفر وحتى الرقم تسعة .

● ماهو الرقم المفقود ؟

أعزاءنا القراء

إذا استطعتم معرفة الإجابة على مسابقة « الرقم المفقود » فأرسلوا إجاباتكم على عنوان المجلة مع التقيد بما يأتي :-

١- ترفق طريقة الحل مع الإجابة .
٢- تكتب الإجابة وطريقة الحل بشكل واضح ومقروء .
٣- يوضع عنوان المرسل كاملاً .
٤- آخر موعد لاستلام الحل هو ١٤١٤/١٢/٢٠هـ .

سوف يتم السحب على الإجابات الصحيحة التي تحتوي على طريقة الحل ، وسيمنح ثلاثة من أصحاب الإجابة الصحيحة جوائز قيمة ، كما سيتم نشر أسمائهم مع الحل في العدد المقبل إن شاء الله .



من أجل فلذات أكبادنا

تحلل الضوء

فلذات أكبادنا الاعزاء

تعلمون أن ضوء الشمس مركب من عدة ألوان وعندما يمر من خلال منشور زجاجي فإنه يتحلل الى مكوناته الأولية ، وذلك لإختلاف الطول الموجي لكل منها .

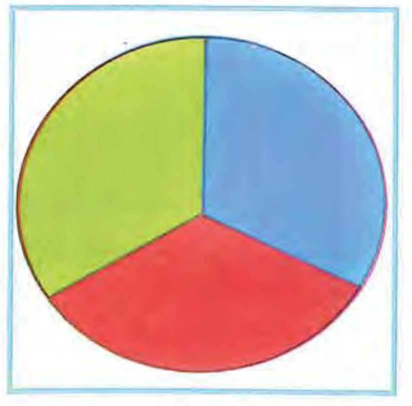
من هذا المنطلق نستطيع الحصول على اللون الأبيض من إعادة مزج الألوان الأولية عن طريق دوران عجلة ملونة بتلك الألوان .

● الأدوات المطلوبة

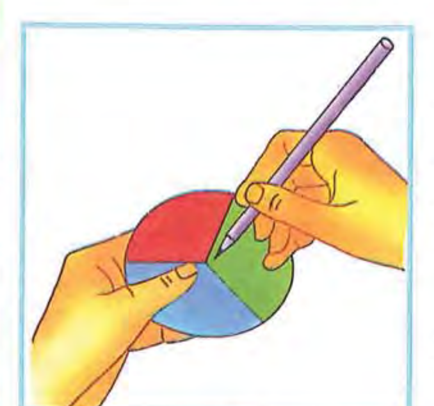
قلم رصاص ، ورق مقوى ، ألوان (أحمر ، أزرق ، أخضر) ، مقص ، فرجار ، مسطرة ، منقلة ، خيط.

● خطوات العمل

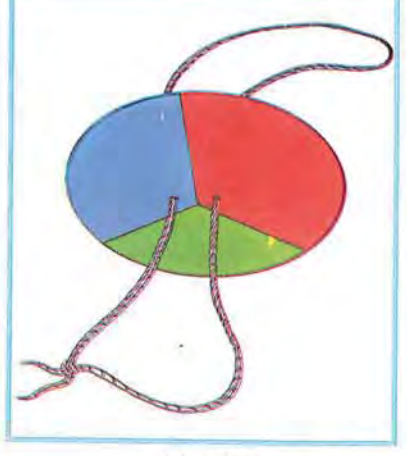
١ـ إرسم دائرة بإستخدام الفرجار وقلم الرصاص والمنقلة والمسطرة على الورق المقوى وقسمها إلى ثلاثة أقسام متساوية ، ثم لون كل قسم منها بأحد الألوان ، شكل (١) .



● شكل (١) .



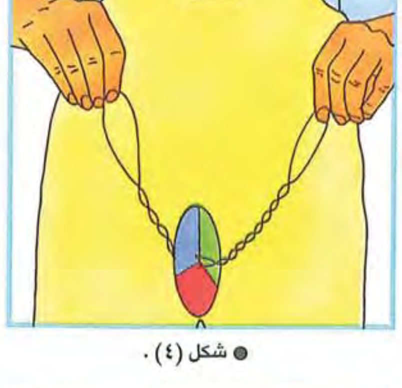
● شكل (٢) .



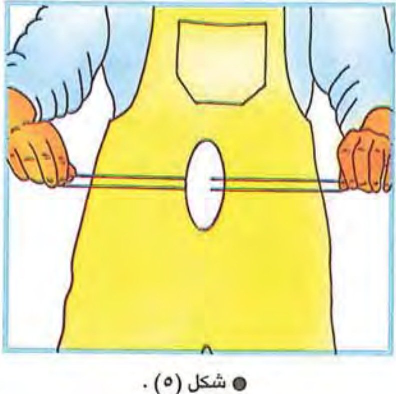
● شكل (٣) .

٢ـ قص الدائرة لتحصل على عجلة ورقية ثم حدد مركزها واعمل ثقبين على جانبيه وعلى مسافة متساوية منه ، شكل (٢).

٣ـ أدخل طرفي الخيط في الثقبين ثم اربطهما على كل جانب من العجلة ، شكل (٣) .



● شكل (٤) .



● شكل (٥) .

٤ـ إمسك الخيط على جانبي الدائرة الملونة وأدرها فيلتف الخيط حول نفسه على كلا الجانبين ، شكل (٤).

٥ـ إبعد يديك عن بعضهما فيشتد الخيط وينحل الإلتفاف مما يؤدي إلى دوران الدائرة وإمتزاج الألوان معطية اللون الأبيض ، شكل (٥).

---

* المصدر (بتصرف) :

Young Scientist, Investigating Light



كتب صدرت حديثا

المركبات الكيميائية المشتقة من الميثان والميثانول

صدرت الطبعة الأولى من هذه السلسلة عام ١٤١٤ هـ - ١٩٩٤م عن مكتبة دار الشواف للنشر والتوزيع بالرياض، وهو من تأليف الدكتور **محمد شفيق الكناني**، معهد بحوث البترول والصناعات البتروكيميائية **بمدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية**. تبلغ عدد صفحات هذا الكتاب ٣٢٥ صفحة من الحجم المتوسط.

يشتمل الكتاب على ثلاثة فصول، يتضمن الفصل الأول مصادر المواد الكيميائية الأساس في الصناعات البتروكيميائية، وقد صنفت المواد الخام الأساس إلى صنفين رئيسين هما الغاز الطبيعي والبترول الخام.

يستعرض الفصل الثاني المركبات الكيميائية المشتقة من الميثان وطرق صناعتها والتطبيقات الصناعية لها، أما الفصل الثالث فيتناول المركبات الكيميائية المشتقة من الميثانول وطرق صناعتها والتطبيقات الصناعية لها، بالإضافة إلى مقدمة عن صناعة الميثانول بالمملكة العربية السعودية.

يحتوي الكتاب أيضاً على معجم للمصطلحات العلمية والتعابير الإنجليزية وقائمة للمراجع العربية والأجنبية كما يشتمل على جداول ومخططات لسير العمليات الصناعية.

الإشعاعات وأجهزة القياس الأشعاعية

صدر هذا الكتاب عام ١٤١٤هـ - ١٩٩٤م عن **مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية** وهو من تأليف كل من الأستاذ الدكتور **محمد فاروق أحمد** والدكتور **خالد محمد السليمان**.

يتألف الكتاب من ١٥٤ صفحة من الحجم المتوسط، ويحتوي على تسعة فصول تتناول بالترتيب الذرة ومكوناتها والإشعاعات النووية، تفاعلات الإشعاعات المؤينة مع المادة، تاثيرات الإشعاعات على الخلايا الحية والجرعات الإشعاعية، أجهزة قياس الجرعات الشخصية وأجهزة المسح الإشعاعي، أسس ومبادىء الحماية من الإشعاع، حساب الجرعات والدروع، أجهزة القياس النووية، إجراءات الحماية عند العمل بأجهزة القياس النووية، إرشادات إستخدام أجهزة القياس النووية.





الإشعاع - الجرعات والتأثيرات والمخاطر

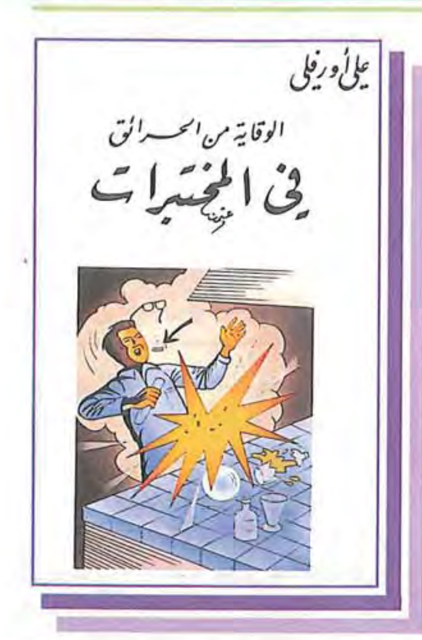
صدر هذا الكتاب عن مطبعة سفير بالرياض عام ١٤١٤ هـ، وقام بترجمته كل من أ. د **فوزي حسين حماد** و أ. د **محمد فاروق أحمد** و د. **عبد الرحمن محمد مليباري** من الطبعة الإنجليزية الصادرة عن برنامج الأمم المتحدة للبيئة عام ١٩٩١م. يقع هذا الكتاب في ١٣٨ صفحة من الحجم المتوسط ويتكون من ستة فصول.

إستعرض الفصل الأول من الكتاب ما تقوم به اللجنة العلمية للأمم المتحدة من دراسة تأثيرات الإشعاع، أما الفصل الثاني فتناول موضوع الإشعاع والحياة، وإستعرض الفصل الثالث المصادر الطبعية للإشعاع والتي تشمل الإشعاعات الخارجية والداخلية والكونية والأرضية بالإضافة للرادون والمصادر الأخرى.

تناول الفصل الرابع المصادر الصنعية للإشعاع (الطبية — التفجيرات النووية - القوى النووية - الحوادث - التعرضات المهنية - مصادر أخرى متنوعة).

وإستعرض الفصل الخامس التأثيرات الإشعاعية على الإنسان وهى التأثيرات المبكرة - المتأخرة — الوراثية - التأثيرات على الأجنة، أما الفصل السادس والأخير فتناول موضوع تقبل المخاطر.

الوقاية من الحرائق في المختبرات



عرض : محمد ناصر الناصر

يقع الكتـاب في ٢٧٠ صفحة من الحجم (المتـوسط) وهـو من تأليف علي أورفلي وقام بمـراجعته علمياً الـدكتور محمد شفيق الكنـاني وصدر عن دار الشواف بالرياض عام ١٩٩٤م .

يبدأ الكتاب بمقدمة توضح الهدف من تـأليفه وهو الوقاية من الحرائق في المختـبرات وسبل السيطـرة عليها والحد من الخسـائر والإصابـات الناجمة عنها.

يتناول المؤلـف في القسـم الاول مـن الكتاب ، وتحت مسمي عموميـات، تعاريف تمس موضوع الكتاب مثل المختبر ومنضدة العمل والتجهيـزات الإضـافيـة والإدراك لمفهـوم المخاطـر في المختبرات وكتلـة مجمع المختبرات ومايتعلـق بها من عوازل مقـاومة للحـريق ومجمع مختبر التعليم ومـؤسسـة التعليم ، ثم ينتقل السياق الى مسألة التنظيم داخـل المختبرات وأهميتـه للتقليل مـن المخاطر، ووضع وسائل الحماية والإنقاذ في المختبرات بالإضافة الى الاحتيـاطات الواجب أخذهـا في الحسبان عنـد العمل في المختبرات وتعليمات السلامـة في حالـة حدوث حـريق وسرد للمخـاطـرالتي قـد تحدث والمواد المسببة لها.

يتنـاول القسم الثـاني « مسؤولية السـلامـة في المختبرات » ومعلـومـات عن المخـاطـر الكيميائيـة والسمـوم والأسبـاب الـرئيسـة للحـوادث في المختبرات وتقسم المسـؤوليـه الملقـاة على عـاتق العـاملين في المختبرات إلى ثـلاثـة مستـويـات فـرديـة وإشرافيـة وتنظيميـة ، كما تطـرق إلى مسؤوليـات وأهداف الهيئـة المسؤولـه عن السلامة في المختبرات ومن ضمنهـا التدريب على مكافحة حرائق المختبرات وأهمية تواجد مـركـز للصحة والسـلامـة في الجهـة التي تتـواجـد فيهـا المختبرات وسرد لمهـام ذلك المركـز وأهمية وضع منهـج لتدريس مـادة السلامة في المختبرات .

يـورد المؤلف في القسم الثـالث من الكتـاب بعض النصـائح والإرشـادات للطلاب في المختبرات وتشمل نصـائح حول الألبسـة وتصرفات عـامـة وتداول الأوعيـة الـزجـاجية وبعض الإحتيـاطـات الـواجب إتخاذها عند التعـامل مع المواد الكيميائية في المختبر .

يتناول القسم الرابع من الكتاب قواعد السـلامـة والـوقـايـة في المختبرات وتشمل السلـوك العـام لمرتـادي المختبر والعنـايـة العامة بالمختبر والمشاكل الخاصة بالتخلص من نفـايـات المختبرات (مـذيبـات سريعـة الاشتعال ،أحماض ، غازات ، مـواد مشعة) والحلـول المنـاسبـة لكل منهـا ، كـذلك تم التطرق في هـذا القسم إلى التعامل الأمثل مع الأجهزة والمعـدات داخل المختبر مثل خزائن حفظ السـوائل سريعـة الإشتعـال وأجهـزة الطرد المركـزي والثلاجـات وغرف التبريـد واسطـونـات الغازات المضغـوطـة وجهـاز الضغط الموصد (Autoclave) (جهاز لاجراء بعض التفـاعـلات الكيميـائيـة التي تتطلب ضغطا عالياً) .

تطـرق المؤلف في القسم الخامس إلى الحمايـة الشخصيـة في المختبرات وتشمل ارتـداء المعـاطف والقفـازات والكمامـات وأقنعة الغبار والنظارات وكذلك الحماية من أخطـار الإشعـاعات ومنهـا أشعـة الليـزر والأشعـة فـوق البنفسجية ، ويتنـاول هـذا القـسم كـذلك الـوسـائل والتجهيـزات الـوقـائيـة في المخـتبرات مثل مَـرَّش السـلامـة (Safety Shower) ومغـاسل العيون وستائر السلامـة حيث تكون لازمة عند إجراء تجارب خطرة داخل المختبر .

يشمل القسم السادس إحتياطات ينبغي أخذها في الحسبـان عند إجراء بعض العمليـات الفنيـة في المختبرات مثل عمليـات التقطير وعمليـات استخـراج المواد المذيبـة وفصلهـا عن مـزيـج أو محلـول وعمليـات التحضير للتفاعلات الكيميائية.

تناول المؤلف في القسم السابع مخاطر المواد الكيميـائيـة في المختبرات وأعطى توجيهـات للوقـاية منهـا وتشمل تلك المواد الزئبق وكلـوريد الألمنيوم والبنـزين وثنائي

كبريت الكربون والهيدروكربونات المكلورة والأحماض والقلويات القوية والمعادن القلوية مثل الصوديوم والبوتاسيوم والهالوجينات مثل البروم والكلور والسيانيدات مثل سيانيد الهيدروجين وفوق أكسيد الهيدروجين واكاسيد النيتروجين وغيرها من المواد الخطرة في المختبرات .

ولأهمية التنبيه إلى المواد المسرطنة المتداولة في المختبرات وتبيان مخاطرها فقد خصص القسم الثامن من الكتاب لتلك المواد مع التطرق إلى الإحتياطات الواجب اتباعها عند التعامل معها ، كما تمت الإشارة إلى بعض منها ، وقد صنفها الكاتب إلى مواد مسرطنة ومواد يحتمل أن تكون سبباً في حدوث السرطان.

تم في القسم التاسع إيراد بعض القواعد العامة للوقاية من المواد الكيميائية الخطرة فى المختبرات. أما القسم العاشر فتطرق إلى المخاطر المحتمل حدوثها في المختبرات بصفة عامة مثل المخاطر الناجمة عن التعامل مع حيوانات التجارب في المختبرات كمرض السل والسعار ، والإحتياطات العامة للسلامة من تلك المخاطر .

وتحت عنوان إجراءات الإسعافات الأولية يتناول القسم الحادي عشر الإسعافات الأولية التي ينبغي اجراءها عند تعرض المتواجدين في المختبر للحوادث إلى حين حضور المساعدة الطبية ، و تشمل تلك الإسعافات حوادث التسمم ببعض المواد مثل السيانيدات وفلوريد الهيدروجين والفينول ، والحروق الناجمة من الحرارة والمواد الكيميائية والنزيف الشديد والصدمة المصاحبة للإصابات الشديدة مع تناول كيفية الإسعاف الأولي لفاقدي الوعي وإجراء التنفس الاصطناعي .

يتناول القسم الثاني عشر الإنفجارات والحرائق في المختبرات من ناحية أسبابها وسبل الوقاية منها . فمن ناحية الإنفجارات يورد المؤلف الأنواع المحتمل حدوثها في المختبر وذلك وفقاً للمسبب ومنها المتفجرة والتفاعلات الطاردة للحرارة وخليط الغاز القابل للإشتعال والهواء وتراكم الضغط داخل الاوعية المغلقة وانفجار الغبار. أما بالنسبة للحرائق داخل المختبر فلها أسباب منها تركز أشعة الشمس على الأماكن التي تحوي مواد مشتعلة ونزول الصواعق والكهرباء الساكنة والتيار الكهربائي المتردد والسوائل المشتعلة والحوادث الميكانيكية . وفي مجال مكافحة الحرائق في المختبرات يورد المؤلف تصنيفاً للحرائق حيث صنفها إلى ثلاث فئات وفقاً لمنشأها بالإضافة إلى حرائق أخرى خارج التصنيف . كما يتناول هذا القسم جهازين من أجهزة الإطفاء اليدوي المستعملة في المختبرات هي الجهاز المُستخدم لغاز ثاني أكسيد الكربون وجهاز المسحوق الكيميائي وذلك من ناحية خصائص كل جهاز ومميزاته بالإضافة إلى الشروط الواجب مراعاتها عند استخدام مثل تلك الاجهزة ، كما تم التطرق بصورة مختصرة إلى نظامين لمكافحة الحرائق هما نظام شبكة الماء ونظام شبكة غاز ثاني أكسيد الكربون .

ولأهمية مركز المعلومات في المختبرات يتناول المؤلف في القسم الثالث عشر من الكتاب موضوع وقاية مراكز المعلومات في المختبرات من الحرائق ، ويورد المؤلف العديد من وسائل الوقاية منها مايتعلق بالنواحي الإنشائية والمواد المستعملة في بناء المراكز ومنها مايتعلق بالأجهزة والمعدات المستخدمة فيه ، كذلك تم تناول وسائل الإطفاء في مراكز المعلومات باستخدام غاز ثاني اكسيد الكربون أوغاز الهالون (B.T.M.) (HALON 1301) .

يشتمل القسمان الرابع عشر والخامس عشر على تعليمات بشأن أخطار التيار الكهربائي في المختبر من خلال التوصيلات والأجهزة الكهربائية ، أما القسمان السادس عشر والسابع عشر من الكتاب فيتناولان موضوع إضاءة السلامة في المختبرات عند انقطاع التيار الكهربائي وتوزيع تلك الاضاءة ومصادر التغذية لنظام إضاءة السلامة .

يشتمل القسم الثامن عشر على الإجراءات اللازم إتخاذها داخل المختبر في حالة حدوث حريق أو حادث وتشتمل على اجراءات أولية يقوم بها المسؤولون عن المختبر مثل الإنذار الداخلي والسيطرة على الحريق أو الحادث وإخلاء المبنى وطلب المساعدة من قبل إدارة الاطفاء ، كذلك يتطرق القسم إلى عملية تكوين فرقة طوارىء في المختبر والمسؤوليات الملقاة على عاتقها بالإضافة إلى شرح لعملية تمرين الإخلاء في المختبرات .

يتناول القسم التاسع عشر والأخير من الكتاب وسائل الطوارىء في المختبرات والتي منها هواتف الطوارىء وأهمية وجودها في الأماكن المناسبة لاستخدامها وأبواب الطوارىء ومواصفاتها والأبواب القاطعة للنار وصيانتها وطريقة عملها،كما يتطرق هذا القسم إلى النقاط الواجب أخذها في الحسبان عند وضع خطة عمليات داخلية للمختبرات في حالة حدوث حريق أوإنفجار والكيفية التي يتم من خلالها تطبيق تلك الخطة .

يحتوي الكتاب على العديد من الأشكال والصور التوضيحية ، ويعد مرجع جيد للعاملين في المختبرات بصفة خاصة وكثقافة عامة لغير العاملين وذلك في بعض أقسامه ، ويلاحظ أن عنوان الكتاب لايتناسب وبصفة مباشرة مع بعض المواضيع المطروقة في أقسام مختلفة من الكتاب حيث جاء عنوان الكتاب « الوقاية من الحرائق في المختبرات » إلا أن هناك أقسام من الكتاب تتحدث عن خطورة حيوانات التجارب في المختبرات على صحة العاملين فيها ، وكذلك قسم آخر يتناول مخاطر المواد المسرطنة في المختبرات .



تأثير إنتاج الزيت على الصناعات البتروكيميائية باستخدام البرمجة الخطية

الصناعة البتروكيميائية عنصر أساس في بناء قاعدة صناعية في المملكة العربية السعودية لكونها دولة منتجة للنفط ، من هذا المنطلق قامت مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية بدعم مشروع بحثي بعنوان " تأثير إنتاج الزيت على الصناعات البتروكيميائية باستخدام البرمجة الخطية " .

تم تنفيذ البحث خلال الأعوام من ١٤٠٦هـ إلى ١٤٠٨هـ ، وقد كان الباحث الرئيس لهذا المشروع **د . محمد عبدالله الصالح** من جامعة الملك فهد للبترول والمعادن ـــ قسم الهندسة الكيميائية .

يهدف المشروع إلى دراسة تأثير إنتاج الزيت على الصناعات البتروكيميائية في المملكة عن طريق تصميم نموذج رياضي أمثل يربط شبكتي إنتاج الزيت والغاز بالصناعات البتروكيميائية ، ويحدد هذا البرنامج النموذج الرياضي الأمثل لمعادلات توازن المادة وعلاقات الداخل والخارج التقنية والطلب على أنواع الزيوت المختلفة ، ويهدف هذا النموذج إلى تخفيض التكلفة الكلية لتشغيل هذا القطاع .

وقد تم دراسة أثر إنتاج الزيت في توفير الخامات الاساس للصناعات البتروكيميائية في المملكة بوساطة النموذج المذكور وتحليل الحساسية (Sensitivity Analysis)، بالإضافة إلى دراسة وتحليل عدة خيارات وخطط إنتاجية وذلك من خلال أربع مراحل هي:ـ

١ـ تحليل البيانات وبناء النموذج الرياضي الأمثل .

٢ـــ تطوير وتصحيح برنامج الحاسب الآلي المستخدم في هذا النموذج الرياضي .

٣ـ إختبار وعمل تحليل الحساسية على النموذج الرياضي .

٤ـ تحليل تأثير إنتاج الزيت على الصناعات البتروكيميائية .

وبناء على ذلك تم تطوير نموذج خطي (Linear Programming Model) لصناعة الزيت وربطه بالصناعات البتروكيميائية وذلك بهدف خفض التكاليف الإدارية الكلية ، وقد حُدِّدت هذه الدالة الهدفية بـــ ٢٦٢ حداً تتضمن القدرة الإنتاجية والموازنة المادية والطلب العالمي على الخامات المختلفة بالإضافة إلى الحدود والعلاقات الفنية ، وبإستخدام هذا النموذج أمكن تحقيق دراسة تأثير إنتاج الزيت على الصناعة البتروكيميائية .

وفي مجال تطوير العلاقة بين إنتاج الزيت وكمية غاز الميثان والإيثان المطلوبة ، فقد أمكن إستخدام النموذج الخطي عند مستويات مختلفة من إنتاج النفط ونوعيات الخام في تحديد نسبة كل نوع من الخام المنتج وعلاقة تلك النسبة بسعة مصانع فرز الغاز عن الزيت في المصانع التي تنتج نفس النوعين من الخام .

وبدراسة مدى إعتماد كمية الغازات المنتجة على كمية الزيت الخام تم حساب معدل زيادة المنتج لكل زيادة معلومة (نصف مليون برميل / يوم) من الزيت الخام وذلك من مليون إلى عشرة ملايين برميل ، (مليون ، ١,٥ مليون ، ٢ مليون ، . . . عشرة مليون برميل /يوم) وقد تم تقدير كمية غاز الميثان والإيثان المنتجة لكل كمية من النفط المنتج (مليون إلى ١٠مليون برميل) . ومن هذه النتائج طُوِّر منحنى يعكس العلاقة بين إنتاج الزيت الكلي وكمية غاز الميثان والإيثان المنتجة .

وبناء على النماذج الرياضية المذكورة تم تحديد الكمية المثلى للزيت الخام في إنتاج غازي الميثان والإيثان ، وقد وُجِد أن إنتاج الزيت بمقدار ٤ ملايين برميل في اليوم كافٍ لإنتاج غاز الميثان المطلوب حاليا . أما غاز الإيثان فهناك فائض في الإنتاج حسب الطلب الحالي ، وعليه يمكن إستخدام هذا الفائض لتعويض إنتاج غاز الميثان مما يؤدي إلى إنخفاض الزيت اللازم لتغطية طلب الصناعة من غاز الميثان من ٤ إلى ٣ ملايين برميل في اليوم . وقد وُجد أيضا أن إستخدام الغاز الخفيف المنتج من آبار المملكة يؤدي إلى خفض إضافي من الزيت الخام اللازم لإنتاج غاز الميثان إلى ١,٥ مليون برميل في اليوم دون إحداث أي خلل في الصناعة البتروكيميائية.

وعموما فإن نتائج هذا المشروع ستفيد في إيجاد خطط الإدارة المثلى لإنتاج الزيت والغاز لتلبية متطلبات الصناعات البتروكيميائية .

التوتر والذاكرة

يتخلف الأشخاص الذين يعانون من ضغط دم مرتفع نسبياً عن غيرهم من ذوي الضغط العادي في عدد من الإختبارات العامة للمعرفة والذاكرة. لكن العلماء لم يتوصلوا حتى الآن إلى مكونات محددة في الذاكرة يمكن أن تثبت حساسيتها الشديدة لضغط الدم المرتفع.

تفيد دراسة حديثة أن ضعف الذاكرة يظهر عند الأفراد ذوي الضغط المرتفع في حالة العمليات التي تتطلب معالجة عقلية سريعة أو تذكر وإسترجاع المعلومات السابقة. قد لا تعكس الدرجات التي يحصل عليها ذوي ضغط الدم العالي في مثل تلك الإختبارات أية مشكلة في الأعمال الروتينية اليومية. لكن أشار جيمس بلومينثال (James Blumenthal) ـ عالم نفسي من جامعة ديوك (Duke University) ـ إلى أن التفاوت الإحصائي القوي بين مجموعة من ذوي ضغط الدم المرتفع والمجموعة القياسية من ذوي ضغط الدم العادي لايمكن أن يُعْزى إلى الإختلاف في العمر أو التعليم أو الصحة النفسية.

إختارت مجموعة بلومينثال ١٠٠ من البالغين البيض تتراوح أعمارهم من ٢٩ – ٥٩ سنة. وقد كان ثمانية وستون من ذلك العدد يتميزون بأنهم من ذوي الضغط المرتفع (بين الضغط ١٤٠/٩٠ و ١٨٠/١٠٥ مليمتر زئبقي)، أما البقية فيمثلون ذوي الضغط الطبيعي عند معدل الضغط ١١١/٧٢ مليمتر زئبقي.

أكمل المشاركون ثمانية إختبارات، أعدها الباحثون، تتعلق بالأبعاد الثلاثة للذاكرة وهي: سرعة معالجة وإستعادة المعلومات التي اعطيت قبل قليل، الحفظ اللفظي، حفظ الأشكال، وقد أوضحت نتائج الدراسة (نشرت في مجلة الصحة النفسية) أن الأفراد ذوي الضغط المرتفع أظهروا ضعفاً شديداً عن المجموعة القياسية في البعد الأول.

على سبيل المثال، بعد قراءة أعداد مكونة سواءً من خانتين أو أربع خانات أو ست خانات تظهر على شاشة عرض مباشرةً، فإن الأفراد ذوي الضغط المرتفع يحتاجون إلى وقت أطول لتحديد فيما إذا كان الرقم المكون من خانة واحدة، عرض على الشاشة بعد تلك الأرقام، هو جزء من المجموعة الأصلية أم لا. كما أنهم يحتاجون إلى وقت أطول لتوصيل سلسلة من الأحرف والأرقام مع بعضها البعض حسب تسلسل كل منها مثل (أ–١، ب–٢، ت–٣ وهكذا).

أشار الباحثون إلى أن الطرق التي تؤدي إلى إبقاء الضغط مرتفعاً يمكن أن تغير وظائف المخ وهكذا يبقى تعارض المهارة مع النشاطات العقلية غير معروف.

Science News, March 20, 1993
No 12, Vol 143, p. 186

الحيوانات وأمراض الحساسية

في دراسة عن أمراض الحساسية شملت ٦٥٠٠ من عمال المختبرات في اليابان، سلط فيها الضوء على العلماء والباحثين الذين يتعاملون مع حيوانات التجارب، وجد أن حوالي ٢٣٪ منهم يعانون حالة من حالات الحساسية، فالأرانب مثلاً تسبب سيلان الأنف (الرشح) للباحثين، أما الفئران فتسبب لهم حساسية للجلد.

وفي دراسة نشرت حديثاً في مجلة (British Journal of Industrial Medicine) وجد أن خنازير غينيا من أكثر الحيوانات إثارة للحساسية، فقد وجد أن تلك الأعراض ظهرت على أكثر من ٣١٪ من المشرفين عليها، تليها القطط والأرانب (٣٠٪)، ثم الفئران (٢٦٪).

أشار البحث المذكور إلى أن ٥٠٪ من حساسية الأنف والجهاز التنفسي تسببها الأرانب بينما أكثر من ٥٠٪ من حساسية الجلد تسببها الفئران. كما أشار البحث إلى ظهور أعراض مرضية في العين أو الأنف على حوالي ٨٠٪ من عمال المختبرات الذين لديهم حساسية شديدة لبعض المواد، كما أن معظمهم يشتكي من إلتهاب في الغشاء المخاطي للأنف.

ومن الجدير ذكره أن البحث غطى مدى فعالية الملابس الواقية في التقليل من معاناة العاملين في المختبرات التي تتعامل مع حيوانات التجارب من أمراض الحساسية، فَوُجِدَ أن الأقنعة الواقية والقفازات والنظارات قد ساعدت في تقليص الأعراض عند حوالي نصف الذين لديهم حساسية شديدة في الأنف، إلا أن الملابس الواقية لم تخفض فقط إلا ثلث الحالات فقط عند الذين لديهم حساسية في العيون.

New Scientist, 8 February 1992, p. 17

الصداع النصفي

تشير دراسة اجريت في الولايات المتحدة الإمريكية شملت عينة مكونة من عشرين ألف شخص، قامت بها مدرسة هوبكنز للصحة العامة ومركز مونتي فيو الطبي (كلية أينشتاين للطب)، أن حوالي ١٨٪ من النساء و ٦٪ من الرجال يتعرضون للصداع النصفي (الشقيقة) مرة أو أكثر خلال العام، وتعد هذه أول دراسة تحلل العلاقة بين تفشي الصداع النصفي مع عدد من العوامل منها الجنس (ذكر أو انثى)، العمر، الوضع الإقتصادي والإجتماعي، والموقع الجغرافي.

وجد أن الصداع النصفي يحدث نتيجة لإختلال كيميائي في المخ يؤدي إلى تقلص وإلتهاب في الأوعية الدموية، وغالباً تكون اعراضه شديدة ولا تطاق أحياناً منها خفقان حاد في القلب، و ألم جانبي في الرأس، وغثيان، وقيء.

يشير أحد الباحثين إلى أن حدوث الصداع النصفي يختلف إلى حد ما تبعاً للعمر والجنس، فهو شائع بين الرجال والنساء فيما بين العمر ٢٥ – ٥٠ سنة إلا أن النساء تصاب به بنسبة تصل إلى ثلاثة أضعاف الرجال.

ويضيف الباحث بأن الإستنتاج غير المتوقع هو العلاقة القوية بين الصداع النصفي ودخل رب الأسرة، فقد وجد أن المرض ينتشر بين الأسر ذات الدخل المنخفض (أقل من عشرة آلاف دولار في العام) بنسبة تزيد ٦٠٪ عن الأسر ذات الدخل المرتفع (خمسة وأربعون ألف دولار). كما يضيف الباحث بأنه لا يوجد أي مؤشر على علاقة الإصابة بالصداع النصفي بمكان الإقامة فيما إذا كانت حضرية أو قروية، إلا أنه يشير إلى أن سكان المناطق المرتفعة قد يكونون أكثر عرضة للإصابة بالصداع من غيرهم.

Science Teacher, Sep. 1992
Vol 59, No 6, pp.13 -14



مـع القـــراء

أعـزاءنا القـــراء

حمل لنـا بـريـد المجلة العـديـد من رسـائل القـراء الكـرام من الـداخل والخـارج فمنها مـايحمل اجمل عبارات الثنـاء والإعجاب ، ومنهـا مايحمل العتاب على عـدم الرد على رسـائلهم ، ومنها مـايطلب ويستفسر عن رسوم الإشتراك ، ومنها مايحمل اقتراحات جيـدة يتم الأخذ بها حسب الإمكانات . ونحن نرحب بـالجميع ونشكرهم على استمرار تواصلهم معنـا ، ويؤسفنا عـدم إستطاعتنـا الـرد على جميــع الرسائـل التي تأتـــي للمجلـة نظـراً لضيق المسـاحة المخصصـة ، إلا أننـا نشـكر قراءنـا الأعـزاء على آرائـهم و إقتراحاتهم البناءة .

● **الأخ / وهيب احمد ـ سوريا**

نشكـرك على رسـالتك . وقـد بعثنا لك المتوفر لدينـا من أعداد سابقة ، نأمل أن تكـون قـد وصلتك ، كما يسرنـا إدراج إسمك في قـائمـــة من تـرسل لهم المجلة .

● **الأخ / أسامه سمر قندي ـ مكة المكرمة**

شكراً لك على ثنائك الطيب على المجلة وما فيها من معلومات ، وهذا لا شك مما يسرنا ويدفعنا إلى بـذل المزيد ، ويسعدنا إبـلاغك بأنـه قـد تم إدراج إسمك ضمن قائمة من ترسل لهم المجلة .

● **الأخت / الياس بن لاغه ـ بسكرة ـ الجزائر**

نشكرك على البطاقة الجميلة ، ونأمل أن تكـون الأعــداد التـي طلبتهـا قــد وصلتك .

● **الأخ / رقعـي زبـير ـ الجزائـر**

نحن نــرحـب بجميع الإقتراحــات فنأخـذ بما يتمشى مع سيـاسة المجلـة العلمية ، أما من ناحية تخصيص صفحة لـلإنجازات العلميـة فإن هناك عـدد من الأبـواب الثـابتـة تعـالج اقتراحك وهي الجديــد في العلـــوم والتقنيـــة ، شريط المعلومـات ، بحوث علمية ، أما بـالنسبة للألعاب المسلية فليس لها مجال في المجلة وقد تفي بـالغرض مسـابقة العـدد ، أما بالنسبة لإقتراحك وضـع أسئلة في نهاية المجلـة فهذا غير قـابل للتنفيذ وأهـلاً بك صديقاً للمجلة .

● **الأخ / يحيي ابراهيم سنبل ـ جدة**

نشكـرك على شعورك نحـو المجلـة ، نحن نهتم بجميع الـرسائل التي تصلنـا وقد ارسلت المجلة على عنوانك .

● **الأخ / محمد بـن منصور الفـايز ـ المذنب ـ القصيم**

شكراً لمشاعرك الصادقة تجاه المجلة ويسرنـا أن نقــول لك أن إيصــال المادة العلميـة إلى القـاريء العـربي بإسلـوب ملائم هدف أســاس من اهداف المجلة ، كما يسرنا ادراج اسمك ضمن قـائمة من ترسل لهم المجلة .

● **الأخ / عبدالعـزيز عبـدالله الغماس ـ بريدة ـ القصيم**

أسرة التحـرير والعـاملون في المجلـة يشكـــرونك على الإطراء الطيب ، أما من حيث إقتراحـــك فقد تطـرقت المجلـة إلى الحاسبات الآلية في عددين سابقين ، وقد يـرد أحيـاناً معلـومـات عن الحاسب في زاوية شريـط المعلومات ، وأمـا من حيث الإشتراك فقـد أدرج إسمك في قائمـة من ترسل لهم المجلة .

● **الأخ / صالح الرفاعي ـ ينبع البحر**

نـرحـب بـرسـائلـك ونشكـرك على الإطراء الحسن ، وأمـا بالنسبـة لماطلبته من اعداد فنأسف لعدم توفره في الوقت الحاضر ، وقد ادرج اسمك ضمن قـائمة من ترسل لهم المجلة .

● **الأخ / أحمـــد عبـــد المعطـــي ـ جمهورية مصر العربية**

شكـراً على رسالتك ومـا تحملـه من مشـاعر طيبـة تجاه المجلة ، وقـد ادرج اسمك ضمن قــائمــة من تــرسل لهم المجلـة، وأمــا الأعــداد التي طلبتهــا فسيصلك ـ بإذن الله ـ ما يتوفرلدينا .

● **الأخ / محمد صالح البقال ـ الرياض**

نـرحب بك صـديقـاً دائما للمجلـة ، ونأمل ان نـوفق في تقـديم مـايحوز على رضا الجميع .

● **الأخت / عسلة القحطاني ـ أبها**

وصلتنا رسـالتك وقد أحيل طلبك إلى الإدارة المختصـة في **مـدينـــة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية** .

● **الأستاذ / نمشان الدوسري ـ الإحساء**

نشكرك على رسالتك ونحـن في خدمة الجميع طـلابـاً ومـدرسين ، وقـد ادرج اسمك ضمن قــائمـــة من تـــرسل لهم المجلة، وسوف ترسل لك إن شاء الله.

● **الأستاذ / ناصرالجاسم**

● **الأستـاذ / صالـــح الحربـــي ـ العيـون ـ الاحساء**

مقدرين لكم مـا أرسلتم من التعريف بأنفسكم ، الاّ أن هذه المجلـة علمية بحته وليس لها مجال في الأدب ـــ منهاج النشر على الصفحة الداخلية مـن الغلاف ـ وقد ادرجت اسماؤكم ضمـن قــائمـــة من ترسل لهم المجلة .

في

العدد المقبل

الصناعات البتروكيميائية

الجزء الثاني







ASL
مجلة العلوم والتقنية
مقال الغاز الطبيعي (ص ١٠)



● مجلة علمية فصلية تصدرها مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية ● السنة الثامنة ● العدد التاسع والعشرون ● محرم ١٤١٥ هـ / يونية ١٩٩٤م

الصناعات البتروكيميائية

(الجزء الثاني)

- المحفّزات
- منتجات الإيثيلين
- منتجات البوتن

ISSN 1017 3056

منهـــاج النشـــر

أعزاءنا القراء :

يسرنا أن نؤكد على أن المجلة تفتح أبوابها لمساهمتكم العلميـة وإستقبال مقالاتكم على أن تراعي الشروط التالية في أي مقال يرسل إلى المجلة : ـ

١ ـ يكـون المقال بلغة علمية سهلـة بشرط أن لايفقد صفته العلميـة بحيث يشتمل على مفاهيم علمية وتطبيقاتها .

٢ ـ أن يكون ذا عنوان واضح ومشوق ويعطي مدلولاً على محتوى المقال .

٣ ـ في حالة الإقتباس من أي مرجع سواء كان إقتباساً كلياً أو جزئياً أو أخذ فكرة يجب الإشارة إلى ذلك ، وتذكر المراجع لأي إقتباس في نهاية المقال .

٤ ـ أن لايقل المقال عن أربع صفحات ولا يزيد عن سبع صفحات طباعة .

٥ ـ إذا كان المقـال سبق أن نشر في مجلة أخـرى أو أرسل إليهـا يجب ذكر ذلك مع ذكـر إسم المجلة التي نشرته أو أرسل إليها .

٦ ـ إرفاق أصل الرسومات والصور والنماذج والأشكال المتعلقة بالمقال .

٧ ـ المقالات التي لا تقبل النشر لا تعاد لكتابها .

يمنح صاحب المقال المنشور مكافأة مالية تتراوح ما بين ٣٠٠ إلى ٥٠٠ ريال .

محتويـات العـدد



الميثـــان



صناعة الـ PVC





الكيلات البنزين

المراســــــلات

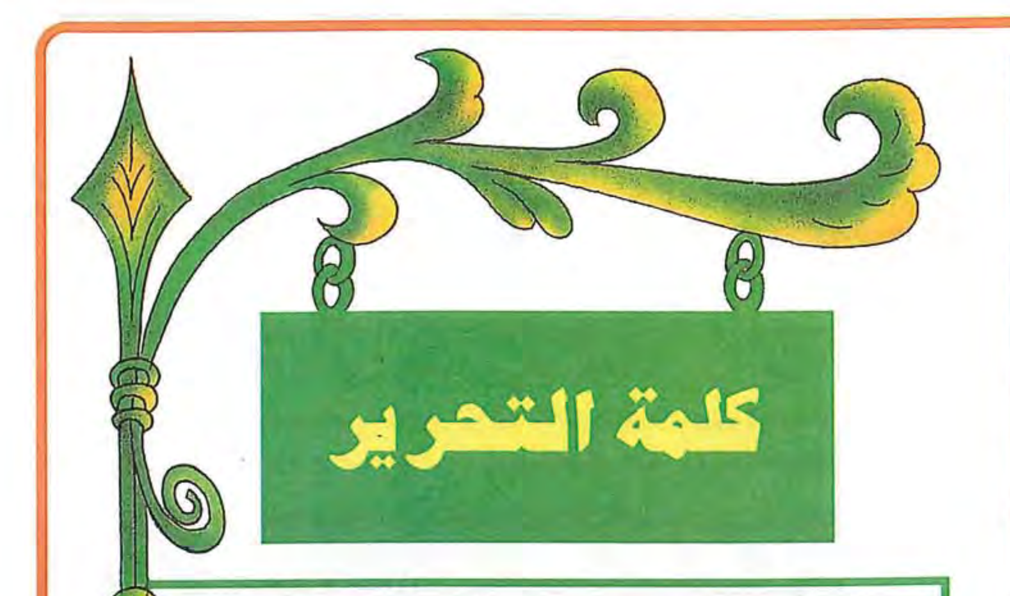
مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية
الإدارة العامة للتوعية العلمية والنشر
ص.ب ٦٠٨٦ ـ الرمز البريدي ١١٤٤٢ ـ الرياض
ترسل المقالات باسم رئيس التحرير ت : ٤٨٨٣٤٤٤ ـ ٤٨٨٣٥٥٥

Journal of Science & Technology
King Abdulaziz City For Science & Technology
Gen. Direct. of Sc. Awa. & Publ. P.O. Box 6086
Riyadh 11442 Saudi Arabia

بسم الله الرحمن الرحيم

العلوم والتقنية

مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية
KING ABDULAZIZ CITY FOR SCIENCE AND TECHNOLOGY



قراءنا الأعزاء

السلام عليكم ورحمة الله وبركاته وبعد ، ، ،

يسر هيئة تحرير مجلة « العلوم والتقنية » والقائمين عليها تقديم أحر التهاني وأطيب التبريكات بمناسبة حلول العام الهجري الجديد داعين المولى القدير أن يعيده على الأمتين العربية والاسلامية باليمن والبركات .

وحرصاً من المجلة على تغطية المواضيع التي تهم شريحة واسعة من القراء في وطننا العربي الكبير ، فإنه مما لاشك فيه أن الصناعات البتروكيميائية تلعب دوراً أساساً في إستعمالاتنا الشخصية والعامة ، وقد تطرقنا في العدد السابق إلى هذا الموضوع ، وها نحن ـ عزيزي القارىء ـ نضع بين يديك العدد التاسع والعشرين مواصلين بذلك طرقنا لهذا الموضوع الحيوي والذي يتمثل في منتجات المواد البتروكيميائية الأساس موضحين خواصها، وطرق تحضيرها ، وأهم إستخداماتها.

تتضمن الموضوعات التي يتناولها هذا العدد المحفزات في الصناعات البتروكيميائية ، المنتجات البتروكيميائية من الميثان ، الميثانول ومنتجاته ، المشتقات البتروكيميائية من الإيثيلين ، المنتجات البتروكيميائية لكل من البروبلين ، البوتن ، البوتادائين ، والآيزوبرين ، وألكيلات البنزين ، والبتروكيميائيات من التولووين والزايلينات ، هذا بالإضافة إلى الأبواب الثابتة التي دأبت المجلة على إدراجها كمواضيع علمية مختلفة .

ونظراً لأن هذا العدد هو العدد الأول من العام الثامن من عمر المجلة ، فإنه يسرنا أن نفي بوعد سابق قطعناه على أنفسنا بأن نُضمّنه سرداً للموضوعات الرئيسة التي تضمنتها اعداد العام المنصَرم .

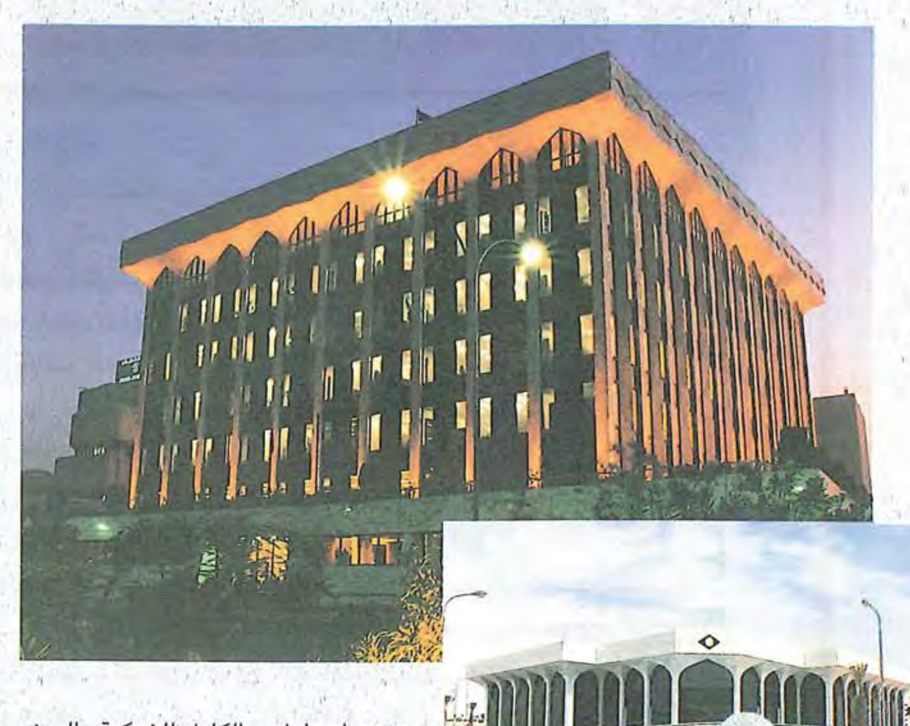
وختاماً نأمل أن نكون قد وفقنا لتقديم ما يرضي ويشبع رغبة القارىء العزيز ، كما نأمل أن يستمر هذا التواصل بيننا ليستمر العطاء بإذن الله .

والله من وراء القصد .



الشركة السعودية للصناعات الأساسية (سابك)

تأسست الشركة السعودية للصناعات الاساسية (سابك) بموجب المرسوم الملكي رقم م / ٦٦ ، وتاريخ ١٣ / ٩ / ١٣٩٦هـ . بهدف إقامة ، وتشغيل الصناعات الاساس التي تعتمد على الموارد المحلية الهيدروكربونية والمعدنية وغيرها من الصناعات المكملة ، والمساندة ، وتسويق منتجاتها .



ينصب اهتمام « **شركة سابك** » على تحقيق هدفين استراتيجيين هما :ـ

* استثمار موارد المملكة الطبيعية من هيدروكربونات ومعادن وتحويل مايمكن منها إلى منتجات صناعية .

* استثمار الموارد البشرية السعودية وتأهيل مايلزم منها لتصبح فئات مدربة ماهرة ، قادرة على استيعاب تقنيات التصنيع المتطورة ، والعمل بها .

وتمارس الشركة نشاطها لتحقيق هذين الهدفين من خلال العديد من الشركات ، بعضها مملوك بالكامل للشركة والبعض الآخر مشاركة مع شركاء آخرين ، وقد انتهجت الشركة أسلوب المشاريع المشتركة أسلوباً لنقل تقنية التصنيع المتطورة ، ولتدريب ، وتأهيل الكوادر الوطنية لإدارة وتشغيل تلك المشاريع .

تتمثل الأنشطة الرئيسة للشركة السعودية للصناعات الأساسية(سابك) فيما يلي :ـ

التصنيع

تقوم الشركة بممارسة هذا النشاط عن طريق الشركات التالية : ـ

١ـ الشركة السعودية للميثانول الرازي : وهي شركة لإنتاج الميثانول تقع في مدينة الجبيل الصناعية ومملوكة مناصفة لسابك ومجموعة من الشركات اليابانية ، وقد دخلت هذه الشركة مرحلة الإنتاج عام ١٤٠٣هـ .

٢ـ الشركة الوطنية للميثانول (ابن سينا) : وهي شركة لإنتاج الميثانول وميثيل ثالثي بوتيل الإيثر ، تقع في مدينة الجبيل الصناعية ، مملوكة مناصفة بين سابك وشركتي سيلانيز وتكساس إيثر الأمريكيتين ، بدأت هذه الشركة في الإنتاج عام ١٤٠٥هـ .

٣ـ الشركة السعودية للبتروكيماويات (صدف) : وهي شركة لإنتاج الإيثلين والإيثانول الصناعي الخام وثاني كلوريد الإيثلين والصودا الكاوية والإستايرين ، وتقع في مدينة الجبيل الصناعية ، ومملوكة مناصفة لسابك وشركة شل الأمريكية ، وقد بدأت الإنتاج بكامل وحداتها عام ١٤٠٥هـ .

٤ـ شركة الجبيل للبتروكيماويات (كيميا): وهي شركة لإنتاج البولي إيثلين ، وتقع في مدينة الجبيل الصناعية ، وتملكها الشركة بالتساوي مع شركة أكسون الأمريكية ، وقد بدأت الإنتاج عام ١٤٠٥هـ .

٥ـ شركة ينبع السعودية للبتروكيماويات (ينبت) : وهي شركة لإنتاج الإيثلين والبولي إيثلين جلايكول ، تقع في مدينة ينبع الصناعية ، وهي مملوكة مناصفة بين سابك و شركة موبيل الأمريكية ، وقد بدأت الإنتاج بجميع وحداتها عام ١٤٠٥هـ .

٦ـ الشركة العربية للبتروكيماويات (بتروكيميا): وتقع في مدينة الجبيل الصناعية ، وتملكها سابك بكاملها ، وقد بدأت إنتاج الايثلين عام ١٤٠٥هـ ، والبوتن -١ عام ١٤٠٨هـ و البولي ستايرين عام ١٤٠٨هـ ، كما تنتج البروبلين ، والبيوتادائين ، والبنزين .

٧ـ الشركة الشرقية للبتروكيماويات (شرق) : وهي شركة لإنتاج البولي إيثلين منخفض الكثافة الخطي وجلايكول الإيثلين، تقع في مدينة الجبيل الصناعية وتملكها سابك مناصفة مع مجموعة من الشركات اليابانية ، وقد بدأت الإنتاج عام ١٤٠٥هـ .

٨ ـ الشركة الوطنية للبلاستيك (ابن حيان) : وهي شركة لإنتاج كلوريد الفينيل الأحادي وبولي كلوريد الفينيل ، وتقع في مدينة الجبيل الصناعية ، وهي مملوكة لسابك بنسبة (٧١,٥٪) ومجموعة لاكي جولستار الكورية الجنوبية بنسبة (١٥٪) وعدد من الشركات (١٣,٥٪) ، وقد بدأت الإنتاج عام ١٤٠٧هـ .

٩ـ الشركة الوطنية للغازات الصناعية (غاز) : وتقع في مدينة الجبيل الصناعية ، وهي مملوكة لسابك بنسبة (٧٠٪) ، والباقي لعدد من الشركات والمؤسسات الوطنية العاملة في حقل الغازات الصناعية ، وقد بدأت في إنتاج النيتروجين عام ١٤٠٤هـ والأكسجين عام ١٤٠٥هـ .

١٠ـ الشركة السعودية الأوربية للبتركيماويات (ابن زهر) : وهي شركة لإنتاج ثلاثي بيوتال الإيثر الميثيلي والبولي بروبلين تقع في مدينة الجبيل الصناعية ، وهي مملوكة لشركة سابك بنسبة (٧٠٪) و ١٠٪ لكل من شركة نستي أوي الفنلندية وشركة أكوفيول الإيطالية والشركة العربية للاستثمارات البترولية (أبيكورب) ، وقد بدأ مجمعها في الإنتاج عام ١٤٠٨هـ .

١١ـ شركة الجبيل للأسمدة (سماد) : وهي شركة لإنتاج اليوريا والأمونيا ، تقع في مدينة الجبيل الصناعية ، وهي مملوكة مناصفة بين شركة سابك وشركة تايوان (الصين الوطنية) للأسمدة ، وقد بدأت الإنتاج عام ١٤٠٣هـ .

١٢ـ الشركة الوطنية للأسمدة الكيماوية (ابن البيطار) : وهي شركة لإنتاج الأمونيا واليوريا الحبيبية ، وأسمدة مركبة فوسفاتية تقع في مدينة الجبيل الصناعية ، مملوكة مناصفة لسابك وشركة الأسمدة العربية السعودية (سافكو)، وقد بدأت الإنتاج عام ١٤٠٧هـ .

١٣ـ شركة الاسمدة العربية السعودية (سافكو) : وتقع في مدينة الدمام ، وتمتلك سابك (٤١٪) من رأس مالها فيما يمتلك موظفو الشركة السعوديون (١٠٪) والباقي لمستثمرين آخرين من المملكة ، وقد بدأت سافكو إنتاج اليوريا عام ١٣٨٩هـ، تبع ذلك إنتاج حامض الكبريت ، وفي عام ١٤٠٥هـ بدأ إنتاج الميلامين .

١٤ـ الشركة السعودية للحديد والصلب (حديد) : وهي شركة لإنتاج قضبان وأسياخ التسليح تقع في مدينة الجبيل الصناعية ، وهي شركة مملوكة بالكامل لشركة سابك ، وبدأت الإنتاج عام ١٤٠٣هـ .

١٥ـ شركة درفلة الصلب (صلب) : وهي شركة لإنتاج قضبان التسليح تقع في مدينة جدة ، وهي مملوكة لشركة حديد ، وقد ملكت شركة حديد ، مصنع درفلة الصلب (صلب) الذي كان في طور الإنتاج منذ عام ١٣٨١هـ ، وقامت سابك بتحديثه وتوسعته ورفع طاقته الإنتاجية .

١٦ـ مصهر ألومينوم البحرين (ألبا): وينتج كتل الألومينوم وأسطوانات البثق ، يقع في دولة البحرين ، وتمتلك شركة سابك (٢٠٪) منه .

١٧ـ شركة الخليج لدرفلة الألومينوم (جارمكو) : وهي شركة لإنتاج صفائح ورقائق الألومينوم وتقع في دولة البحرين وتمتلك شركة سابك (٢٠٪) من رأس مالها .

١٨ـ شركة الخليج لصناعة البتروكيماويات (جيبك) : وهي شركة لإنتاج الأمونيا والميثانول ، تقع في دولة البحرين ، وتمتلك شركة سابك حصة متساوية من الشركة مع كل من البحرين والكويت .

البحث والتطوير

يعد هذا النشاط من الأنشطة الرئيسة التي بدأت تأخذ اهتماماً متزايداً من قبل الشركة ، إذ تم إنشاء مجمع خاص لهذا الغرض هو مجمع سابك الصناعي للبحث والتطوير الذي يهدف إلى :-

* تعزيز القدرة التنافسية لمنتجات الشركة في السوق العالمية .

* ضمان تحقيق الجودة العالية للمنتجات وتحقيق أعلى المعدلات الإنتاجية مع المحافظة التامة على جوانب السلامة .

* السعي لإيجاد أفضل الطرق والوسائل لتقليل تكاليف الإنتاج وزيادة الربحية .

* الإقتصاد في استخدام موارد سابك ، وابتكار وتطوير تقنيات جديدة .

التسويق

نظراً لما للتسويق من أهمية بالغة ، إذ يعد عصب العمليات الإنتاجية في المنشآت الاقتصادية ، أولت شركة سابك هذا الجانب الكثير من العناية ، فقد بدأت الشركة بانتهاج برنامج لإعادة بيع المنتجات التي من المؤمل أن تقوم بإنتاجها وذلك قبل أن تبدأ مصانعها عمليات الإنتاج ، وذلك من أجل بناء أجهزتها التسويقية . وفي عام ١٤٠٣هـ وقبل أن تطرح باكورة إنتاجها بدأت سابك في تطوير شبكة تسويقية تواكب تطلعاتها ، تقوم هذه الشبكة على شركتين وطنيتين هما : (سابك للتسويق) و (سابك للخدمات التسويقية) وتختص الأولى بتسويق منتجات مجمعاتها وغيرها من المنتجات ذات العلاقة ، بينما تقوم الثانية بسائر الخدمات التسويقية المساندة من نقل ، وشحن ، ومناولة ، وتأمين ، بالإضافة إلى الخدمات الفنية قبل البيع ، وبعده .

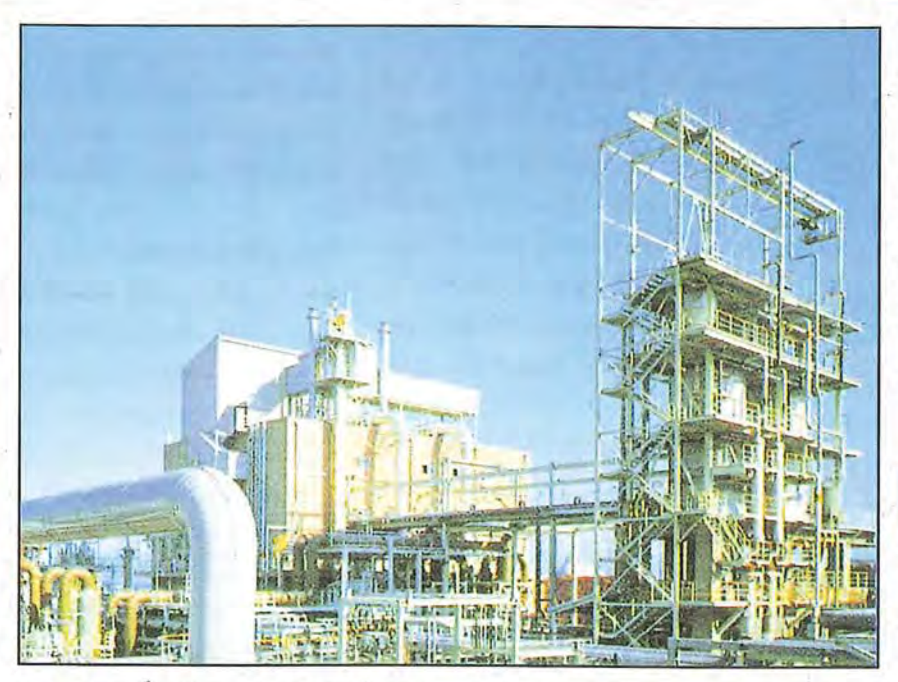
وقد عززت سابك شبكتها التسويقية بمكاتب وفروع ومستودعات في أنحاء متفرقة من العالم مثل بريطانيا ، وسنغافورة ، وهولندا ، وتركيا ، وأسبانيا ، وأمريكا ، وكوريا الجنوبية ، وأندونيسيا ، وبلجيكا ، وفرنسا ، والأردن ، وتونس .

وامتداداً للتوسع في عملياتها على المستوى العالمي قامت الشركة بإنشاء شركتين تسويقيتين فرعيتين الأولى في لندن ببريطانيا وهي (سابك للتسويق ــ أوربا) والثانية في ستانفورد بالولايات المتحدة الأمريكية هي (سابك للتسويق ــ أمريكا) بالإضافة إلى مكتبين لخدمات التسويق في طوكيو وهونج كونج .

المحفزات في الصناعات البتروكيميائية

أ . عبد الله محمد العبد الرحمن

تُعرف المحفزات بأنها مواد تستخدم لزيادة سرعة التفاعل الكيميائي دون أن يحدث لها تحول كيميائي ، وتُحدث زيادة في سرعة التفاعل بسبب قدرة المحفز على تخفيض طاقة تنشيط التفاعل (أقل كمية من الطاقة تحتاجها الجزيئات المتفاعلة للوصول إلى المركب النشط ، وتكوين نواتج) بدرجة ملحوظة مما يجعل التفاعل يسير بسرعة في اتجاه تكوين النواتج.



يوضح شكل (١) أن طاقة التنشيط اللازمة (Ea) لسير التفاعل انخفضت بوجود المحفز ، ومن أمثلة ذلك أن طاقة التنشيط اللازمة لتفكك غاز أكسيد النيتروز (N_2O) إلى غازي الأكسجين ، والنيتروجين ـ ـ بدون محفز ـ عالية ، وتصل إلى حوالي ٢٤٠ كيلو جول مول ـ ١ مما يجعل التفكك بطيئاً في حين أدى استخدام الذهب كمادة محفزة في هذا التفاعل إلى انخفاض طاقة التنشيط إلى ١٢٠ ك جول مول$^{-1}$.

أهميــــة المحفـــزات

للمحفزات أهمية بالغة في صناعة البتروكيميائيات من خلال عمليات التصنيع المختلفة (هدرجة ، نزع هيدروجين ، أكسدة، إختزال ، بلمرة) جدول (١) ، حيث إنها تعمل على خفض تكلفة المنتج ، وتحسين الإنتاج ، لذا كان اهتمام الشركات البتروكيميائية بهذا المجال كبيراً من خلال التنافس على تطوير المحفز المستخدم ، أو إيجاد محفز جديد يعطي نتائج أفضل .

قام العديد من الدول الصناعية بإنشاء مراكز بحوث متخصصة في مجال المحفزات، وتم إصدار دوريات تهتم بها، وتتابع مايستجد فيها . كما أنشأت الشركة السعودية للصناعات الأساس (سابك) مؤخراً مجمعاً للبحث والتطوير، وجعلت المحفزات من ضمن اهتماماته وتم إجراء الكثير من البحوث في هذا المجال في جامعات المملكة دعمت بعضها **مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية** ، ومن البحوث التى دعمتها المدينة استخدام مركبات مجموعة البلاتين كعوامل حفز في تفاعلات الأوليفينات في الأوساط المتجانسة، وقد أُجرى هذا البحث عام ١٩٩٠م بجامعة الملك فهد للبترول والمعادن .

خصائص المحفزات

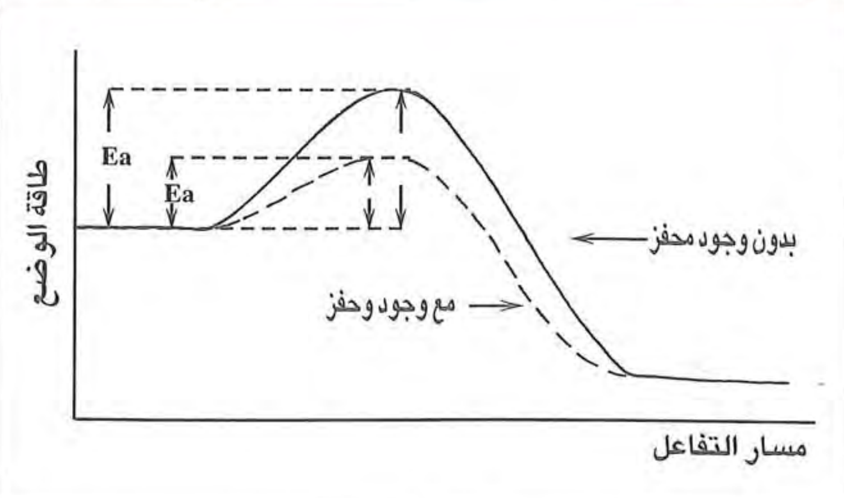
للمحفزات خصائص عديدة من أهمها : الفعالية ، والانتقائية ، والتسمم . وفيما يلي تعريف بهذه الخصائص : ـ

١ ـ الفعالية

تعرف الفعَّالية (Activity) بأنها قدرة المحفز على تحويل المواد المتفاعلة إلى نواتج ، وتُقدَّر بقياس السرعة النوعية (Specific Rate) للتفاعل المحفَّز خلال تكون الناتج المطلوب ، وتقدر السرعة النوعية للتفاعل المحفَّز بقياس الزيادة الناتجة في سرعة التفاعل عند استخدام وحدة (كتلة ، حجم ، مساحة سطحية) كمية محددة من المحفِّز مقارنة مع التفاعل غير المحفز .

٢ ـ الانتقائية

تعرف الانتقائية (Selectivity) بأنها قدرة المحفز على إنتاج المركب المطلوب ، وهي تبين السرعة النسبية لتفاعل محفزين متنافسين أو أكثر ، فقد يحدث أن تتكون عدة نواتج من عدة مواد متفاعلة لتفاعلات متوازية (أ) أو أن تتكون أكثر من مادة من مادة واحدة متفاعلة نتيجة تفاعلين أو أكثر (ب) .



● شكل (١) علاقة طاقة التنشيط بسير التفاعل.

$$A \xrightarrow{r_1} X \qquad B \xrightarrow{r_2} Y$$
(أ)

$$A \begin{cases} \xrightarrow{r_1} X \\ \xrightarrow{r_2} Y \end{cases}$$
(ب)

حيث (A,B) مواد متفاعلة ، (X,Y) مواد ناتجه من التفاعل ، (r_1,r_2) سرعتا التفاعل . فمثلا عندما يكون المطلوب الحصول على المركب (X) سواء كان في الحالة (أ) أو (ب)، يتم استخدام المحفز الذي يعطي المركب المطلوب (X) دون المركب(Y) ، أي يتم التحكم في مسار التفاعل بناءً على نوع المحفز بحيث يعطي المركب المطلوب محتوياً على نسبة قليلة من الشوائب ، وتُحَسَّن الانتقائية بزيادة السرعة النسبية للتفاعل عن طريق إضافة دعائم أو إجراء تعديل للمحفز أو اختيار محفز آخر .

٣ ـ التسمم

يحدث التسمم (Poisoning) نتيجة وجود شوائب في المواد المتفاعلة و/أو في المحفز ، أو في الاثنين معا ، ويتأثر أداء المحفز عندما يكون ارتباط هذه الشوائب بالمحفز أقوى من ارتباطها بالمواد المتفاعلة . وتتم عملية التسمم بامتزاز الشوائب مثل الماء ، ومركبات الكبريت ، والزرنيخ ، والسلينيوم ، والرصاص ، وغيرها في المواقع النشطة على سطح المحفز ، وبالتالي يقل أداؤه الحفزي إلى أن يصبح غير فعال .

ومن أمثلة التسمم وجود شوائب أول أكسيد الكربون في عمليات الهدرجة التي يستخدم فيها البلاتنيوم والبلاديوم (Pd, Pt) كمحفزات ، وكذلك وجود حامض الهيدروكلوريد (HCl) في عملية تصنيع الميثانول باستخدام النحاس (Cu) كمحفز ، ووجود مركبات الزئبق ، أوالرصاص ، أوالزنك في كثير من العمليات خصوصاً عندما يكون المحفز من العناصر الانتقالية ، ولتلافي عملية التسمم يجب تنقية المواد المتفاعلة ، والمحفزات من الشوائب ، أو استخدام مواد مقاومة للتسمم.

أنواع المحفزات

يمكن تصنيف المحفزات حسب نوع المحفز والوسط المستخدم فيه إلى نوعين هما : ـ

١ ـ محفزات متجانسة

تعرف المحفزات المتجانسة (Homogeneous Catalysts) بأنها المحفزات التي توجد في طور المواد المتفاعلة ، والناتجة من التفاعل ، أي أن يكون المحفز في الحالة الغازية لتفاعلات الغازات ، وفي الحالة السائلة لتفاعلات السوائل .

العمليـــة	المحفز المستخدم	نوع العملية
الكينات ← الكانات	$RhCPPh_3$	هدرجـــة
بنزين ← الهكسان الحلقي	Ni/support	
أسيتيلين ← إيثلين	Pd/support	
ثنائي الأوليفين ← أوليفينات	pd/Al_2O_3	
بيوتين ← بيوتادايئين	Ca (Sr) Niphasphate	نزع الهيدروجين
البنزين الإيثلي ← ستايرين	$Fe_2O_3 - Cr_2O_3 (H_2O)$	
هكسان ← بنزين	Pt/Al_2O_3	
بروبلين ← أسيتون	$PdCl_2 - CuCl_2$	
إيثلين ← أسيتالدهيد	$PdCl_2 - CuCl_2$	أكســدة
تولوين ← حامض النيترويك	Co acetate	
إيثلين ← أكسيد الإيثلين	Ag/support	
إيثلين ← بولي إيثلين	$Ticl_4 + Al(C_2H_5)_3$	بلمــرة
	CrO_3/SiO_2	
	Mo_3/Al_2O_3	
بروبلين ← بولي بروبلين	$-TiCl_3+Al(C_2H_5)_3$	
الألدهيدات ← كحولات	Cu / ZnO	إختــزال
أسيتيلين + ماء ← حمض الاكريلك	$Ni (CO)_4$	كربلـــة
أستيلين + Co + ميثانول	$Pd Cl_2 /NH_2 CSNH_2$	
← ميثيل إكريليت		

● جدول (١) أمثلة العمليات البتروكيميائية والمحفزات المستخدمة فيها .

تتم آليـة الحفز المتجانس بتفاعل المحفز مع المواد المتفاعلـة لإنتاج مـواد وسطيـة ، أو انتقاليـة جديـدة تتفاعل بـدورها لتعطي نـواتج التفـاعل ، والمحفـز الذي بُـدىء بـه التفاعل .

ومن أمثلـة الحفـز المتجـانس أكسـدة الإيثيلين لتكوين الأسيتالـدهيد (عملية وكر ـ Wacker Process) باستخـدام كلوريـد البـلاديـوم ($PdCl_2$) كمحفـز في محلـول كلوريد النحاس ($Cu\,Cl_2$) عند درجة حرارة مـن ١٢٠° م إلى ١٣٠° م ، و ضغط ٤ ضغـط جـوى ، ويـوضح شكل (٢) آليـة تشكُّل الاسيتالدهيد من الإيثيلين بوجود محفز .

وتصنف المحفـزات المتجـانسة إلى عـدة أصناف منها :ـ

(أ) حامضية : وهي إما :ـ

● مـواد لديهـا القـدرة علـى منـح بروتونـات كحامـض الكبريت ، وتستخدم فـي عمليـات الأسـترة والتصـبن ، وإضـافة المـاء لـلأوليفينات ، وتحضـير مشتقات عطريات مؤلكلـة .

● مـواد لهـا قابليـة استقبـال زوج من الإلكترونـات مثل BF_3 ، $Al\,Cl_3$ وغيرهـا ، ومن أمثلـة التفـاعـلات التى يـدخل فيهـا هذا النـوع من المحفـزات تفـاعـلات الألكلة لإنتـاج الكيـومين ، معادلة (١) شكل (٣) .

(ب) قـاعديـة : مثل هيـدروكسيـد الصـوديوم ($NaOH$) ، أو البوتـاسيـوم (KOH) ، وغيرهـا ، ومـن أمثلـة التفاعلات التي يدخـل فيها هذا النوع من المحفزات تفـاعلات التكاثف للمـركبات الكربـونيلية كـالألدهيـدات ، والكيتونـات ، فمثـلاً يتكاثف جـزيئان من الأسيتـالدهيـد لتكوين الدهيد الكروتون ، معادلة (٢) .

(جـ) عضـوية معـدنية : مثل محفـز زيجلر ناتـا (Ziegler - Natta) ويتكـون من $TiCl_4 + Al\,(C_2H_5)_3$ ، وهـو يعـد من المحفـزات الشـائعـة في بلمـرة الأوليفينـات أحادية ، وثنائية الرابطة المضاعفة .

● شكل (٢) آلية تَشَكُّل الأسيتالدهيد من الإيثيلين.

(د) معقـدات (Complexes) : وتشمـل معقدات العناصر الانتقالية مثل الموليبدنوم، والتنجستين ، والفـانـاديوم ، والكـوبـالت ، والبـلاديـوم . التي تـدخل مثـلاً في أكسـدة الإيثيلين ، معادلة (٣) .

وممـا يجـدر ذكـره أن هنـاك بعـض الصعوبـات التي تحد من استخـدام الحفز المتجـانس في الصنـاعـة تكمن في صعـوبـة فصل النواتج عن المحفـز لوجودهما في نفس الطـور (Phase) .

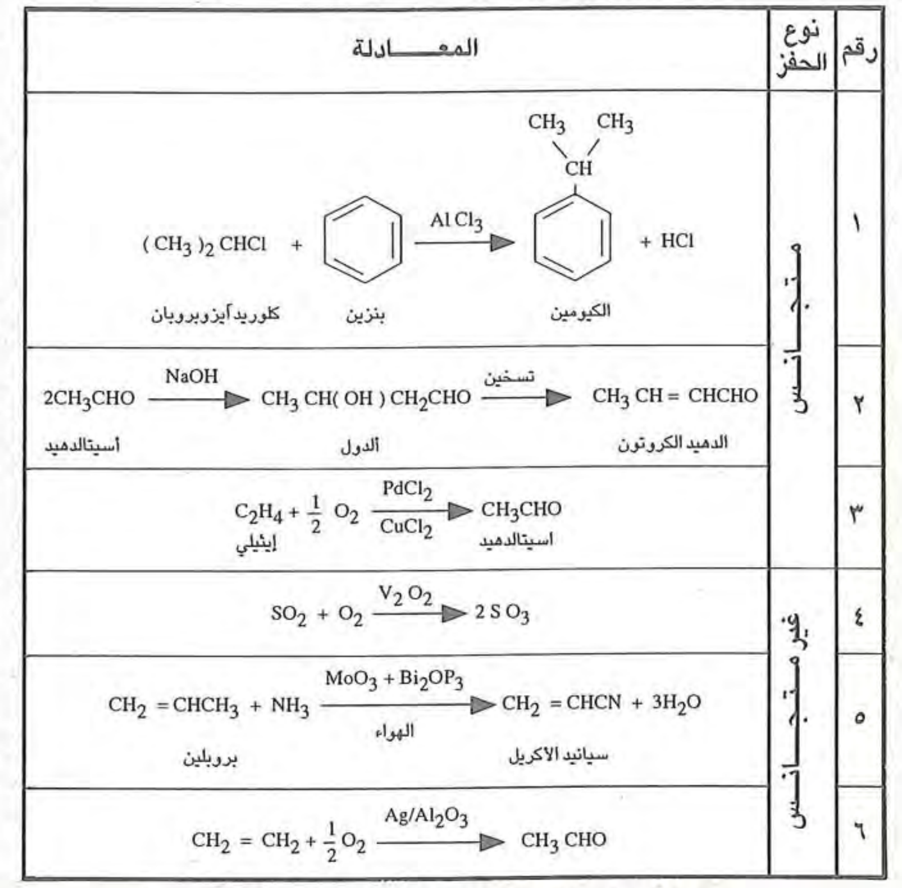
٢ ـ محفزات غير متجانسة

تعـرف المحفزات غـير المتجانسة (Heterogeneous Catalysts) بأنها المحفـزات التي تـوجـد في طـور مختلف عن طـور المواد المتفاعلـة ، أي إن المحفز والمواد المتفـاعلة في حالتين مختلفتين ، فقد يوجد المحفز في حالة صلبة بينما تكـون المواد المتفاعلـة في حالـة سائلة أو غازية ، ويتم التفاعل في هذه الحالة على سطح المحفز بامتزاز المواد المتفاعلة ، أو بعضهـا على سطحه ممـا يؤدي إلى تكـوين مـادة، أو مـواد وسطيـة تتفـاعل بـدورهـا لتعطي نواتج التفاعل والمحفز .

تستخـدم المحفـزات غير المتجـانسـة في مجال الصنـاعـة بشكل كبير ، وتـزداد فعاليتهـا بزيادة مسـاحة سطحهـا ، وعليه فهى أكثـر فعاليـة عندمـا توجـد على شكل مسحـوق.

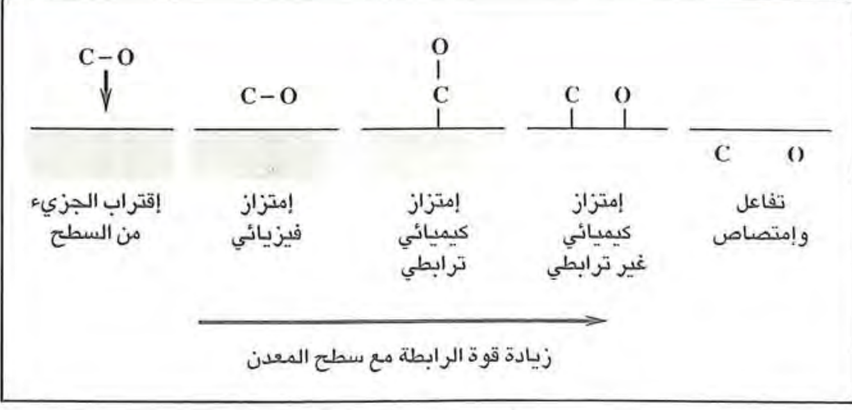
تتلخص آليـة الحفـز غير المتجـانس في الخطوات التالية :ـ

● انتشار جزيئات المواد المتفاعلة على سطح المحفز.



رقم	نوع الحفز	المعـادلة
١	متجانس	$(CH_3)_2CHCl + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CH(CH_3)_2 + HCl$ — كلوريدآيزوبروبان ، بنزين ، الكيومين
٢	متجانس	$2CH_3CHO \xrightarrow{NaOH} CH_3CH(OH)CH_2CHO \xrightarrow{\text{تسخين}} CH_3CH=CHCHO$ — أسيتالدهيد ، الدول ، الدهيد الكروتون
٣	متجانس	$C_2H_4 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow[CuCl_2]{PdCl_2} CH_3CHO$ — إيثيلي ، اسيتالدهيد
٤	غير متجانس	$SO_2 + O_2 \xrightarrow{V_2O_2} 2SO_3$
٥	غير متجانس	$CH_2=CHCH_3 + NH_3 \xrightarrow[\text{الهواء}]{MoO_3 + Bi_2OP_3} CH_2=CHCN + 3H_2O$ — بروبلين ، سيانيد الاكريل
٦	غير متجانس	$CH_2=CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{Ag/Al_2O_3} CH_3CHO$

● شكل (٣) معادلات تفاعل الحفز المتجانس وغير المتجانس .



● شكل (٤) الأنواع المختلفة للإمتزاز.

● امتزاز (Adsorption) فيزيائي (Physisorption)، أو كيميائي(Chemisorption) ـ ترابطي أو غير ترابطي ـ للمواد المتفاعلة، أو أحدها على الأقل على سطح المحفز ، شكل (٤) .

● تفاعل الجزيئات الممتزة على سطح المحفز لتكوين مركب وسطي .

● مج (Desorption) المواد الناتجة من المواقع النشطة حفزياً على سطح المحفز

● انتشار المواد الناتجة بعيداً عن سطح المحفز .

وتصنف المحفزات غير المتجانسة إلى أصناف مختلفة منها : ـ

(أ) حامضية :مثل سيليكات الألومينوم ، والزيولايت المستعملة في عمليات التكسير الحراري لمكونات النفط ، وحامض الفسفور المدعم على الفحم الفعَّال في بلمرة البروبلين .

(ب) مؤكسدة : وتشمل الأكاسيد المعدنية التي منها : ـ

● خامس أكسيد الفناديوم (V_2O_5) في أكسدة ثاني أكسيد الكبريت ، معادلة (٤) .

● أكسيد الموليبدنوم (MoO_3) ، أو أكسيد البزموث (Bi_2O_3) في تحضير سيانيد الأكريل من البروبلين، معادلة (٥) .

● أكسيد الألومينوم مع الفضة (Ag / Al_2O_3) كمادة محفزة في أكسدة الإيثيلين إلى الأسيتالدهيد ، معادلة (٦) .

(جـ) مختزلة : كالمعادن أو بعض مركباتها ، ومن أمثلة ذلك : الكوبالت ، والنيكل ، والبلاتين ، والفضة ، والنحاس ، وغيرها . وتستعمل هذه المجموعة من المحفزات بوجه عام في عملية إضافة الماء أو هدرجة الأوليفين . ومن أمثلة هاتين العمليتين ما يلي: ـ

*** إضافة الماء :**

$$CH_2 = CH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3\,CH_2OH$$

*** هدرجة الأوليفين :**

$$RCH = CH_2 + H_2 \xrightarrow{Pt} RCH_2\,CH_3$$

إنتاج المحفزات

يتم إنتاج المحفزات بعدة طرق حسب نوع المحفز ـ متجانس أو غير متجانس ـ ، وذلك على النحو التالي :ـ

١ ـ فرد المعدن

تهدف عملية فرد المعدن (Spreading of the metal) إلى إيجاد مساحة سطحية كبيرة من المحفز في العمليات التي تتم باستخدام محفز معدني .

ويقل استخدام هذه الطريقة في الصناعات البتروكيميائية ، غير أن من أمثلتها أكسدة الأمونيا إلى أكسيد النيتريك عند تصنيع حامض النيتريك .

٢ ـ الصهر

تعد عملية إنتاج المحفزات بوساطة الصهر (Fusion) ، سواء كانت معادن ، أو أكاسيد ، غير شائعة رغم أنها من الممكن أن تُعطي خلطاً جيداً لمكونات المحفز ، ومن أمثلة هذه المحفزات الجنيتيت ($Fe_2\,O_3$) المحتوي على كميات قليلة من (CaO,Al_2O_3,K_2O) كمادة محفزة لإنتاج النشادر في الصناعة .

٣ ـ الترسيب

يتم إنتاج المحفزات بالترسيب (Precipitation) بتكوين راسب بلوري، أو غير بلوري ، أو جيلاتيني ، ثم غسله بعناية لإزالة الأيونات غير المرغوب فيها وتجفيفه ، وتشكيله ، ثم حرقه ، وأخيراً تنشيطه .

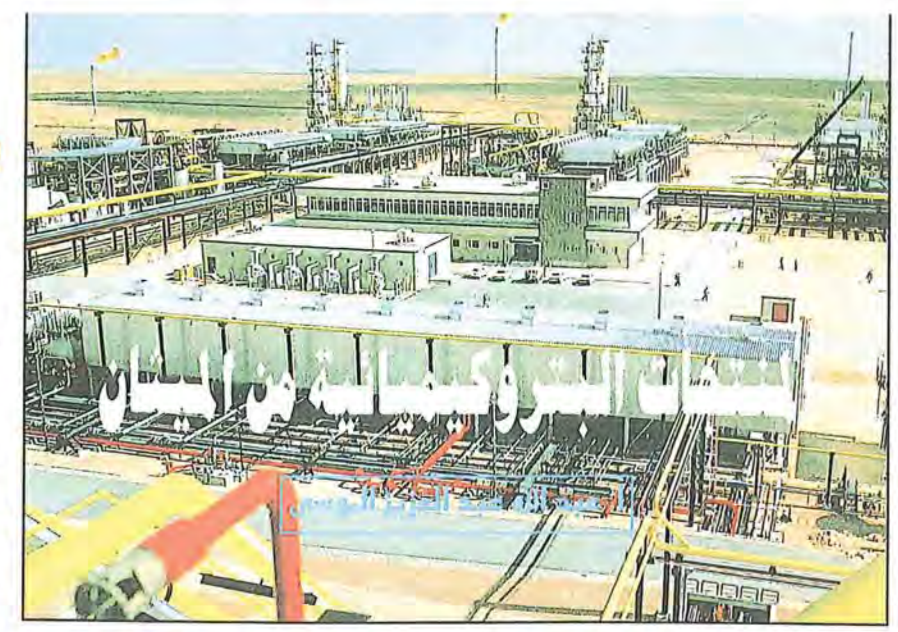
ومن أهم خطوات تحضير هذه المحفزات الخلط السريع لمحاليل مركزة من مركبات معدنية ، ومن أمثلة ذلك خلط الهيدروكسيدات ، والكربونات وفقاً للمعادلة التالية :

$$2Ni(NO_3)_2 + 2NaOH + Na_2CO_3 \longrightarrow Ni_2(OH)_2\,CO_3 + 4NaNO_3$$

ومن مزايا طريقة الترسيب الخلط السريع لمكونات المحفز ، حيث تكون على شكل أجسام صغيرة جداً تكسب المحفز مساحة سطحية كبيرة تزيد من قدرته على الحفز .

٤ ـ النقع

تعد عملية النقع (Impergnation) من أوسع الطرق استخداماً لتحضير المحفزات ، وتتم بوساطة تلامس الداعم المسامي (Permeable Support) في محلول ملح معدني ، وإزالة المحلول الزائد ، والتجفيف ، والحرق لتكوين الأكسيد ثم اختزاله في جو من الهيدروجين إلى حالته المعدنية ، وتتميز هذه الطريقة بسهولة فصل الطور الفعال عن الطور المدعِّم ، وتتميز الدعائم عادة بأنها مسامية في حالة الأكسيد المقاوم للصهر ، وبذلك فهي لا تحتاج لكميات كبيرة من المركب الفعال كما في طريقة الترسيب ، ومن عيوب هذه الطريقة قلة المركبات الفعالة المستخدمة .



منتجات البتروكيميائية من الميثان

الميثان(CH_4) مركب هيدروكربوني ، برافيني ، مشبع ، ثنائي العنصر ، يحتوي على ذرة كربون واحدة ، ترتبط مع أربع ذرات هيدروجين برابطة أحادية بسيطة . ويمكن الحصول على الميثان من مصادر مختلفة ، من أهمها : الغاز الطبيعي بنوعيه : الحر ، والمصاحب ، حيث تتراوح نسبة الميثان فيه من ٥٠٪ إلى ٩٠٪ ، ونواتج التقطير الإتلافي للمواد العضوية خاصة الفحم الحجري ، ونواتج كربنة الفحم ، ومن بين طبقات الفحم الحجري في المناجم .

يستخدم الميثان في إنتاج العديد من المركبات الكيميائية ـ الوسيطة والنهائية ـ المستخدمة في الصناعات البتروكيميائية وذلك عن طريق عدة تفاعلات منها : الكلورة ، ونزع الهيدروجين ، والمعالجة الحرارية ، والأكسدة بنوعيها : الكاملة ، والجزئية ، ويوضح الشكل (١) المركبات الكيميائية المشتقة من الميثان ، بطريقة مباشرة ، أو غير مباشرة ، بينما يوضح الجدول (١) الخواص الفيزيائية لبعض هذه المركبات . ومن أهم منتجات الميثان ما يلي :-

غاز الاصطناع

يتكون غاز الاصطناع (Synthesis Gas) من مزيج من أول أكسيد الكربون(CO) ، والهيدروجين (H_2) ، ويتم إنتاجه من المواد التي تحتوي على عنصري الكربون ، والهيدروجين مثل : الميثان ، والفحم ، والبترول الخام ، وغيرها ، ويعد غاز الاصطناع المصدر الرئيس لمعظم المنتجات البتروكيميائية المشتقة من الميثان. يمكن إنتاج غاز الإصطناع بطريقتين هما :-

(أ) إعادة التشكيل البخاري

تعتمد هذه الطريقة على استخدام الميثان ، والبروبان ، والنفثا كمصدر رئيس للكربون ، والهيدروجين ، ويجري التفاعل في درجة حرارة تتراوح بين ٨٣٠ و٨٥٠°م ، وتحت ضغط من ٢٨ إلى ٣٨,٥ ضغط جوي ، في وجود مادة محفزة تتكون من أكسيد النيكل(٣٢٪) ، وأكسيد الكالسيوم (١٤٪)، وثاني أكسيد السيليكون (١,٪) وفقاً للمعادلة التالية :-

$$CH_4+H_2O \rightleftharpoons 3H_2 + CO$$

ويتكون غاز الاصطناع الناتج من الهيدروجين ، وأول أكسيد الكربون بنسبة ٣ : ١ على التوالي .

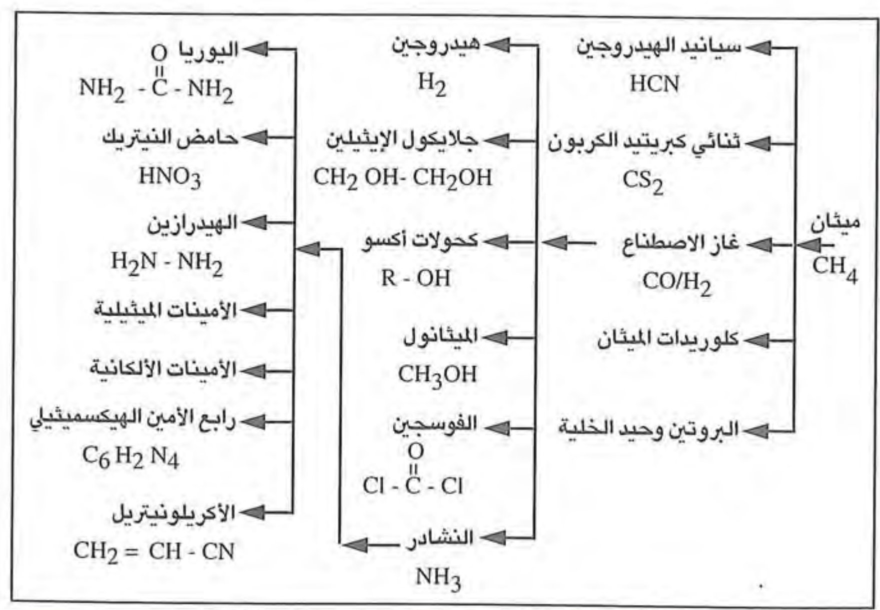
(ب) الأكسدة الجزئية

تتم عملية الأكسدة الجزئية باستخدام الميثان ، أو الوقود الثقيل المتبقي من عمليات التكرير كمصدر للكربون ، والهيدروجين ، وتختلف ظروف التفاعل تبعاً لنوع المصدر ، فعند استخدام الميثان ، يجري التفاعل في درجة حرارة من ١٣٠٠ إلى ١٥٠٠°م ، وتحت ضغط من ١٤ إلى ١٤٠ ضغط جوي وفقاً للمعادلة التالية :

$$2CH_4 + O_2 \longrightarrow 2CO + 4H_2$$

أما عملية الأكسدة الجزئية للوقود الثقيل فتتم في وجود الأكسجين وبخار الماء ، وفي درجة حرارة من ١٤٠٠ إلى ١٤٥٠°م ، وضغط من ٥٥ إلى ٦٠ ضغط جوي ، ويبين الشكل (٢) مخططاً مبسطاً لوحدة إنتاج غاز الاصطناع ، بينما يوضح الجدول (٢) التركيب الغازي لنواتج عمليتي إعادة التشكيل ببخار الماء ، والأكسدة الجزئية .

يستخدم غاز الاصطناع في إنتاج العديد من المركبات الكيميائية العضوية واللاعضوية ، المستخدمة في كثير من الصناعات البتروكيميائية . ومن أهم منتجات غاز الاصطناع ما يلي :-



● شكل (١) أهم المواد البتروكيميائية المنتجة من الميثان .

● النشادر

تعـد النشـادر (NH_3) من أهم المواد الكيميائية غير العضوية المستخدمة في الصناعات البتروكيميائية ، خاصة صناعة الأسمدة ، وينُتج منها حاليا ، ما يـزيد على ١٢٠ مليـون طن سنويـاً ، وهى تحتل المرتبة الثالثة في الإنتاج بعد حامض الكبريت (H_2SO_4) والجير.

ويتم إنتـاج النشـادر بخلط النيتروجين المسال ـــ من الهواء الجوي ـ مع الهيدروجين بنسبـة ٣ : ١ ، في وجـود أكسيـد الحديـد (Fe_3O_4) كمادة محفزة ، وعند درجـة حرارة تتراوح من ٤٥٠ إلى ٦٠٠°م لـزيـادة سرعـة التفـاعل حيث إنـه بطيء جداً عنـد درجـات الحرارة العـاديـة ، ويجري التفـاعل وفقـاً للمعادلة التالية :ـ

$$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$$

تستخـدم النشادر بصـورة رئيسـة في الزراعـة ، وذلك إمـا بتحويلهـا إلى أسمدة ـ اليـوريا ، ونترات الأمـونيـوم ـ وإمـا بحقن النشادر السائلـة مباشرة في التربة ، كما أنها تستخدم في عمليات التبريـد كمادة مثلجة في المعـامـل الصنـاعيـة الكبيرة ، وفي أجهـزة التكييف ، وكمادة خـاملـة في الصنـاعـات التعدينية .

يسبب بخـار النشادر تهيجـاً في العين ، والأنف ، والحلق ، وكحـة ، وآلاماً في الصـدر ، وإلتهاب في الرئة . وتسبب النشـادر السائلة عنـد مـلامستهـا للجلد حـروقـاً ، ويكـون ضررهـا دائماً إذا أصـابت العين ، ولا تعـد النشادر من المواد المسرطنة .

يشتق من النشادر مواداً كيميائية هامة ، يمكن استخدامهـا مباشرة كمنتج نهائي ، أو تدخل في صناعـات أخرى كمادة خام لإنتاج العـديد من المركبـات الكيميائيـة . ومن أهم هذه المو اد :ـ

* **اليوريـا :** وتعرف بـأنها مادة بلـورية عديمـة الرائحة ، وقـد تحتوى على قليل من رائحـة النشادر ، وتـذوب في الماء والبنـزين والكحول الإيثيلي ، وتمتص الرطوبة .

يتم إنتاج اليوريا من تفاعل النشادر مع ثاني أكسيـد الكربـون ، وذلك على خطوتين هما :ـ

(أ) تفاعل النشادر مع ثاني أكسيد الكربون لإنتـاج كربامـات الأمـونيـوم وفقـاً للمعادلة التاليـة :ـ

$$2NH_3 + CO_2 \longrightarrow NH_4COONH_2$$

كربامات الأمونيوم

(ب) نـزع الماء من كربـامـات الأمونيـوم لإنتاج اليوريا ، وفقاً للمعادلة التالية :ـ

$$NH_4COONH_2 \longrightarrow NH_2CONH_2 + H_2O$$

يوريـا

ويوضح الشـكل (٣) مخططاً لإحـدى وحدات تصنيع اليوريـا من النشادر وثاني أكسيد الكربون .

تستخـدم اليـوريـا بصفـة أسـاس ـ حبيبات أو بـودرة ـ كسماد ، كما تـدخل في صناعة راتنجات اليوريا ـ فورمالدهيد التي تستخدم بـدورها كغـراء للورق والألـواح ، وأغطيـة السطـوح ، وفي صنـاعـة النسيج ، وتعد اليوريا أحد عناصر الغذاء الحيواني .

تعـد اليوريـا غير ضارة بـالصحة عنـد درجات الحرارة العادية ، إلا أن غبارها ربما يحدث تهيجاً في الجلد ، والعين ، والأنف مما يـؤدي إلى كحـة ، وصـداع ، وربما غثيـان، غثيـــان ، ويجب عند استعمالها لبس الكمامات ، والنظارات الواقية للعين .

* **الهيدرازين :** ويمكن إنتـاجه بطريقتين همـا : ـ

(أ) أكسـدة النشـادر بـاستخـدام هيبوكلـوريد الصـوديوم (NaOCl) لإنتاج الكلورأمين (NH_2Cl) التي بدورهـا تتفاعل مع النشـادر لتعطـي الهيـدرازين وفقـاً للتفاعل التالي :ـ

$$2NH_3 + NaOCl \longrightarrow H_2N - NH_2 + NaCl + H_2O$$

يلي ذلك تبخـر الهيـدرازين من محلـول كلـوريـد الصـوديـوم ، ويبـاع على شكل هيدريت (Hydrate) $N_2H_4 H_2O$.

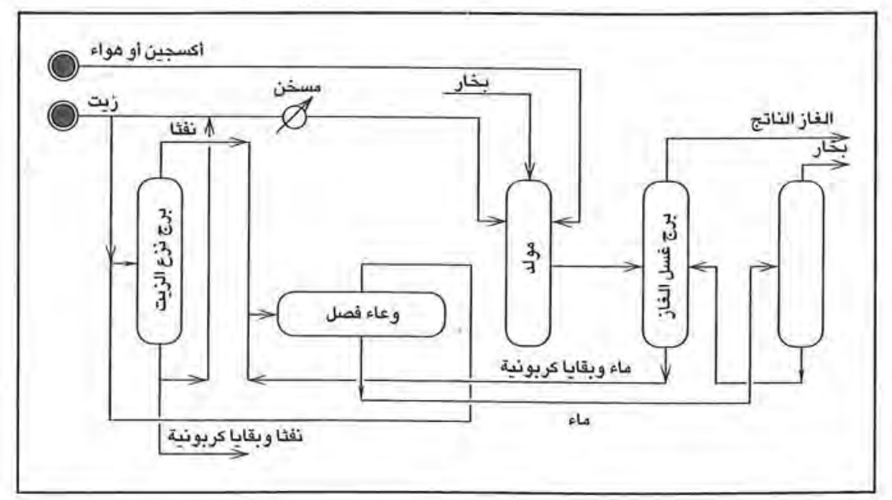
(ب) عمليـــة بـــوك (Puck Process) ويستخـدم فيهـا بيروكسيد الهيدروجـين (H_2O_2) كعـامل مـؤكسـد للنشـادر وفقـاً للتفاعل التالي :ـ

$$2NH_3 + H_2O_2 \longrightarrow H_2N - NH_2 + 2H_2O$$

يبلغ الإنتـاج العـالمي للهيـدرازين

المـادة	الوزن الجزيئي	الكثافة عند ٢٠°م	درجة الإنصهار°م	درجة الغليان°م	درجة الإشتعال°م	حدود الإنفجار ٪
النشادر	١٧,٠٣	,٧٧١	٧٧,٧-	٣٣,٤-	٦٥١	٢٧-١٦
اليوريا	٦٠,٠٦	١,٣٢٣	١٣٢,٧	تتحلل	—	—
كلوريد الميثان	٥٠,٤٩	,٩١٦	٩٧-	٢٣,٧-	٦٣٢	١٧,٢ - ٨,١
ثاني كلوريد الميثان	٨٤,٩٤	١,٣٢٦	٩٦,٧-	٣٩,٧٥	٥٥٦	١٩ - ١٢
الكلوروفورم	١١٩,٤	١,٤٨٤	٦٣,٨-	٦١,٣	—	—
رابع كلوريد الميثان	١٥٣,٨	١,٥٨٥	٢٢,٦-	٧٦,٧٨	—	—

● جدول (١) الخواص الفيزيائية لبعض مشتقات الميثان.



● شكل (٢) مخطط مبسط لوحدة إنتاج غاز الاصطناع.

طريقة الإنتاج	٪ حجم الغاز				
	CO	H_2	CO_2	N_2	CH_4
إعادة التشكيل ببخار الماء	١٥,٥	٧٥,٧	٨,١	٠,٢	٠,٥
الأكسدة الجزئية	٤٧,٥	٤٦,٧	٤,٣	١,٤	٠,٣

● جدول (٢) التركيب الغازي لعمليتي التهذيب ببخار الماء والأكسدة الجزئية .

٤٠,٠٠٠ طن في السنة ، ويستخدم في مجالات صناعية منها : وقود الصواريخ ، وإنتاج الكريزولات الأمينية (Amino Cresols) وآزو ثنائي الكربوناميد (Azodicarbonamide) المستخدمة في صناعة المبيدات الحشرية ، كما أنه يستخدم كمثبط للتآكل في إنتاج المطاط الصناعي.

يعد الهيدرازين عامل اختزال فعّال ، ويمكنه اختزال مجموعة النيترو بانتقائية عالية مع الإبقاء على الرابطة المضاعفة ، ويتم التفاعل وفقاً للمعادلة التالية :-

$$O_2N-C_6H_4-CH=CHCOOH + H_2N-NH_2 \longrightarrow H_2O + NO_2 + H_2N-C_6H_4-CH=CH-COOH$$

سيانيد الهيدروجين

يتم إنتاج سيانيد الهيدروجين (HCN) بوساطة ثلاث طرق وذلك كما يلي :-

(أ) تفاعل الميثان ، والنشادر ، والأكسجين

يتم تفاعل الميثان ، والنشادر ، والأكسجين في درجة حرارة ١١٠٠ْم ، وضغط في حدود الضغط الجوي (١,٥-٢) في وجود البلاتين كمادة محفِّزة ، وفقاً للمعادلة التالية:

$$2CH_4 + 2NH_3 + 3O_2 \longrightarrow 2HCN + 6H_2O$$

(ب) تفاعل الميثان ، والنشادر

يتم تفاعل الميثان ، والنشادر ، في وجود البلاتين كمادة محفزة ، وعند درجة حرارة من ١٢٠٠ إلى ١٣٠٠ْم وفقاً للمعادلة التالية :

$$CH_4 + NH_3 \longrightarrow HCN + 3H_2$$

تتميز هذه الطريقة عن الطريقة السابقة في إنتاج سيانيد الهيدروجين الخالي من ثاني أكسيد الكربون ، وذلك لإجراء التفاعل في غياب الأكسجين.

(جـ) نزع الماء من الفورم أميد

يتم نزع الماء من الفورم أميد عند درجة حرارة من ٣٨٠ إلى ٤٣٠ْم ، وتحت ضغط أقل من الضغط الجوي ، وفي وجود الحديد أو فوسفات الألومينوم كمادة محفزة وفقاً للتفاعل التالي :-

$$H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2 \xrightarrow{-H_2O} HCN + H_2O$$

فورم أميد

يستخدم سيانيد الهيدروجين في إنتاج مواد كيميائية عديدة منها ،الميثاكريلات الميثيلية ، والأكريلونيتريل ، والأديبونيتريل ، والأكريلات ، وكذلك يمكن استخدامه في إنتاج الأوكساميد بعملية أكسدة محفزة عند درجة حرارة من ٥٠ إلى ٨٠ْم ، وتحت الضغط الجوي العادي ، وفي وجود محفز من نترات النحاس في محلول من حامض الخل وفقاً للمعادلة التالية :-

$$4HCN + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2H_2N-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH_2$$

أوكساميد

ويعد الأوكساميد سماداً ذا عمر طويل ، حيث يستمر في تحرير النيتروجين بشكل منتظم في التربة طوال فترة الدورة الزراعية ، وكذلك يمكن استخدامه كمادة مثبتة في تحضير نيتريل السيليلوز .

ثنائي كبريتيد الكربون

يتم إنتاج ثنائي كبريتيد الكربون (CS_2) بتفاعل الكبريت في طوره الغازي مع الميثان في وجود أكسيد الألومينوم (Al_2O_3) كمادة محفزة ، وفي درجة حرارة ٦٧٥ْم ، وتحت ضغط من ٢ إلى ٣ ضغط جوي ، ويجري التفاعل وفقاً للمعادلة التالية :-

$$CH_4 + 4S \longrightarrow CS_2 + 2H_2S$$

كلوريدات الميثان

تشتمل كلوريدات الميثان على أربعة مركبات هي : كلوريد الميثان (CH_3Cl) ، ثنائي كلوريد الميثان (CH_2Cl_2) ، ثلاثي كلوريد الميثان ($CHCl_3$) ، رباعي كلوريد الميثان (CCl_4) ، وتعد هذه المركبات من أكثر المركبات الهالوجينية (كلوريدات ، فلوريدات ، بروميدات ، يودات) أهمية في المجال الصناعي وذلك لتوفر الكلور ، ورخص ثمنه .

يتم إنتاج كلوريدات الميثان بكلورة الميثان في طوره السائل أو الغازي ، وتكون نواتج التفاعل عبارة عن مزيج من كلوريدات الميثان الأربعة وفقاً للتفاعل المتسلسل التالي :-

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$$

$$CH_3Cl + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl_2 + HCl$$

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow CHCl_3 + HCl$$

$$CHCl_3 + Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + HCl$$

يتم تنظيم نسبة الكلوريدات الناتجة من التفاعل ، بعضها إلى بعض ، عن طريق التحكم في نسب المواد الداخلة في التفاعل ، أي نسبة الميثان إلى الكلور ($CH_4:Cl$).

تعد كلوريدات الميثان مواداً كيميائية خطرة حيث يسبب إستنشاق أبخرتها فقدان الوعي ، وغثيان ، وصداع ، وإحتقاناً للعين والأنف ، وتصيب الجهاز العصبي المركزي بالتلف ، وتؤثر على الكلى ، والكبد ، والقلب . وتحدث الكلوريدات السائلة حروقاً بالجلد عند ملامستها له ، إضافة إلى ذلك يعد كلوريد الميثان من المواد المسرطنة بينما لم يتأكد بعد مدى علاقة الكلوريدات الأخرى بالتسرطن .

ويمكن الإشارة إلى مركبات الميثان من حيث صفاتها ، وإنتاجها ، وإستخدامها وذلك عن النحو التالي :

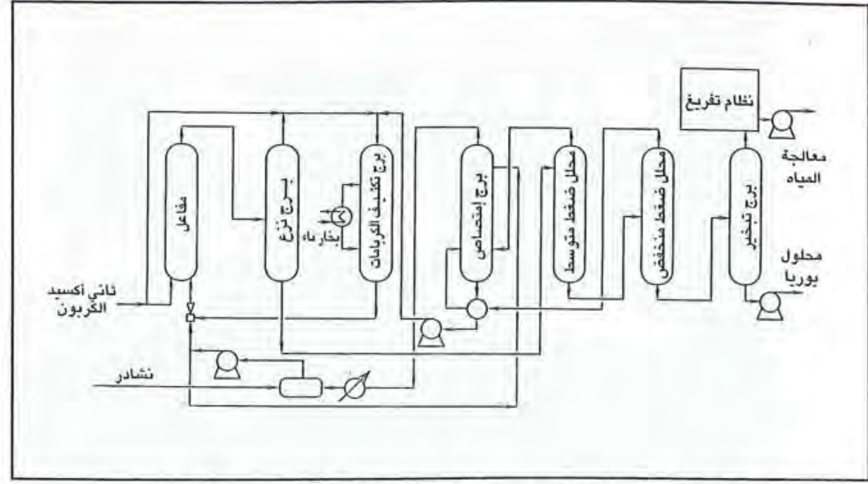
● كلوريد الميثان

يتميز كلوريد الميثان (CH3Cl) بأنه غازاً عديم اللون والرائحة ، وشديد الإنفجار ، والإشتعال .

يستخدم كلوريد الميثان (٦٠٪ إلى ٨٠٪ من إنتاجه العالمي) في إنتاج السليكونات ، كما يستخدم في إنتاج المطاط البيوتيلي ، والمبيدات الحشرية ، والسليلوز المثيلي .

ينتج كلوريد الميثان بطريقتين كما يلي :

(أ) كلورة الميثان وتجري صناعياً ، شكل (٤) ، بإستخدام طرق : حرارية ، وكيميائية ضوئية ، ووسيطية ، وتعد الطرق الحرارية أفضل الطرق وأكثرها استخداماً .



● شكل (٣) مخطط تصنيع اليوريا من النشادر وثاني أكسيد الكربون.

(ب) تفاعل الميثانول وكلوريد الهيدروجين وفقاً للمعادلة التالية :

$$CH_3OH + HCl \longrightarrow CH_3Cl + H_2O$$

وتعد هـذه الطريقة أفضل من الطـريقة السابقة للمزايا التالية :

* توفر المادة الخام (الميثانـول) ، وسهولة نقلها ، وتخزينها .

* الإستفـادة من كلوريد الهيدروجين الذي يعـد منتجاً ثـانـويـاً لعدد مـن الصناعـات الكيميائية .

* لا تحتـاج إلى عمليـات الفصل بـاهظـة التكاليف ، حيث يُنتج كلوريد الميثان فقط .

● ثنائي كلوريد الميثان

يعد ثنـائي كلوريـد الميثان (CH_2Cl_2) أهم كلوريدات الميثان جميعاً ، ويتصف بأنه سائل عـديم اللون ، ومتطـاير ، ولـه رائحة نفـاذة تشبـه رائحة الإيثـر ، وينتج ثنـائي كلوريـد الميثان من كلورة كلوريـد الميثان في الطور الغازي .

يستخدم ثنـائي كلوريد الميثـان كمزيل للمـذيبات ، والطـلاء ، ومذيب لإستخـلاص المواد البلاستيكية ، وفي إنتـاج البولي يورثين الصنـاعي ، والمواد المستخدمـة فى صناعـة الأيروسولات (Aerosols) .

وممـا يجدر ذكره أن إستخـدام ثنـائي كلوريد الميثـان في صناعة الأيروسـولات قد انخفض انخفاضاً شـديداً بسبب تأثيره على طبقة الأوزون .

● ثلاثي كلوريد الميثان (الكلوروفورم)

يتصف ثلاثي كلوريد الميثان ($CHCl_3$) بأنه سائل عـديم اللون ، متطاير ، غير قابل لـلإشتعـال ، يمتـزج مع كثير من المذيبـات العضـويـة ، ويتحلل في وجـود اللهب إلى غازات سامة .

ينتج ثـالث كلـوريد الميثـان من كلـورة الميثـان عنـد درجـة حـرارة من ٣٥٠ إلى ٤٠٠ْم ، وضغط أعلى قليـلاً مـن الضغط الجوي (١,٥ ـ ٢ ضغط جوي) .

ويعـد الكلـوروفـورم أقل كلـوريـدات الميثان استخـداماً ، ومن أهـم إستخداماتـه تصنيع الفلـوروكـربـون ـ ٢٢، وصنـاعـة الأدوية ، والمتفجرات .

● رباعي كلوريد الميثان

يتميز ربـاعي كلوريـد الميثان (CCl_4) بأنه سائل عديم اللون ، غير قابل للاشتعال ، يمتـزج مع الإيثانـول ، والإيثر ، والبنـزين ، والكلوروفورم .

يحضر رباعي كلوريـد الميثان على نطاق واسع بكلورة ثنائي كبريتيد الكربون وذلك على خطـوتين ، تتمثل الخطـوة الأولى في إنتـاج رباعي كلـوريد الكـربون ، وأحـادي كلـوريـد الكبريت وذلك عند درجـة حـرارة ٣٠ °م ، وضغط جـوي عـادي ، وفي وجـود مسحـوق الحديـد كمحفز وفقـاً للمعـادلـة التالية :

$$CS_2 + 3Cl_2 \longrightarrow S_2Cl_2 + CCl_4$$

وتتمثل الخطوة الثانية في تفاعل كلوريد الكبريت مع كميـة زائدة من ثنائي كبريتيـد الكـربـون للحصول على ربـاعي كلـوريـد الميثان والكبريت ، وفقا للمعادلة التالية :

$$CS_2 + 2S_2Cl_2 \longrightarrow 6\,S + CCl_4$$

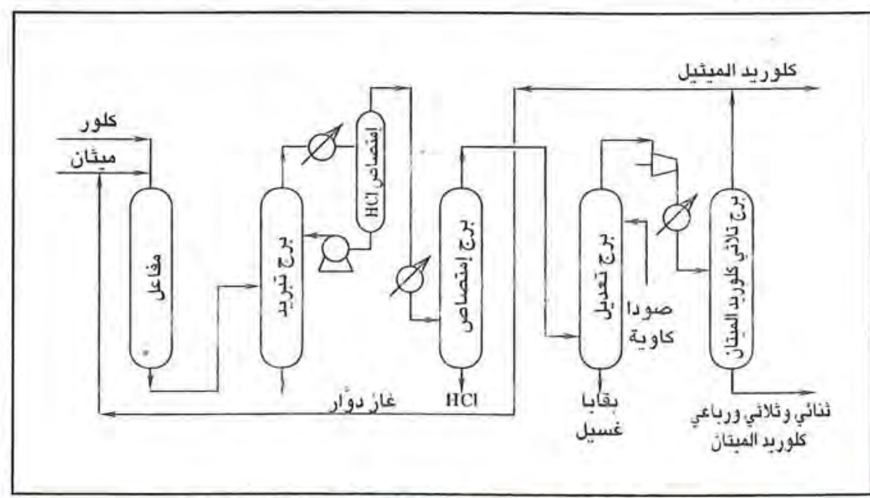
وتكون محصلة التفاعل هي :

$$CS_2 + 2Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + 2S$$

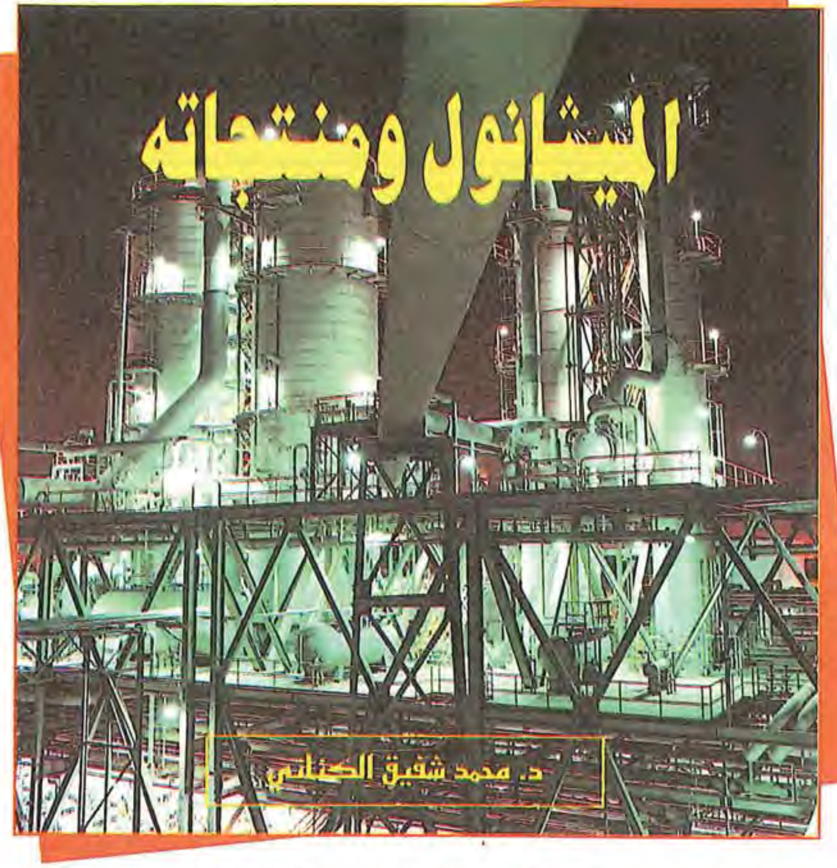
ويمـكن كـذلك الـحصـول عـلى ربـاعـي كلوريد الميـثـان مـن الكلـورة الحـراريـة (Chlorinolysis) للهيدروكـربونات عند درجـة حرارة ٥٩٠ْم وفقاً للمعادلة التالية :

$$CH_3\,CH_2\,CH_3 + 8Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + CCl_2 = CCl_2 + 8HCl$$

يستخدم ربـاعي كلوريد الميثـان بصفة أسـاس (٨٠٪ مـن إنتـاجــه العـالمي) في تحضير مركبات كلوروفلورو الكربون مثل : فلوروكـربون ـ ١١ ، فلـوروكربـون ـ١٢ ، الذين يستخـدمان كسـوائل تبريد . كما أنه يستخــدم فى صنـاعــة الأيـروســولات كالكلونيات ، والعطور ، وغيرها .



● شكل (٤) مخطط مبسط لوحدة إنتاج كلوريد الميثان بالكلورة.




الميثانول ومنتجاته

د. محمد شفيق الكناني

الميثــانــول (CH_3OH) أبسط الكحــولات البرافينيــه يتصــف بأنــه عبــارة عـن ســائل قطبي متطــايــر شفاف ، ســام وقابل لــلاشتعال حيث يحترق بلهب يميل إلى اللــون الأزرق ، وزنه الجزيئي ٣٢,٠٤، كثــافته ٧٩,٠ جم /سم ٣، درجة غليــانه ٦٤,٥م° ، درجــة تجمــده -٩٧,٨م° ، نقطــة الوميض ١٥,٥م° ، مدى الاشتعال ٦- ٣٦,٥٪ ، وحرارة الاشتعال ٤٦٤م°.

عُرف الميثانول لأول مـرة عام ١٦٦١م إذ تم الحصول عليه من التقطير المكرر لخل الخشب فـوق محلـول من الكلس . وقـد تم التوصل إلى معـرفة تركيبـه مابين ١٨٠٠ - ١٨٨٤م حيث أدخلت عبـــارة « ميثيل » إلى الكيمياء عام ١٨٣٥م.

وخلال ١٨٣٠ ــ ١٩٢٣م، تم الحصول على « كحـول الخشب » بـوسـاطـه التقطير الجاف للخشب ، ليبقى المصــدر الهــام للميثانول ، وفي عـام ١٩١٣م توصلت شركة باسف (BASF) الألمانية إلى إنتاج الميثـانول من أحـادي أكسيد الكـربون والهيـدروجين لتبدأ مرحلة جديدة لإنتاجه بكميات كبيرة .

وفي بداية الستينيات طورت شركة (ICI) الإنكليزيـة طريقـة لصناعـة الميثـانـول من تفـاعل غـاز الاصطنـاع الخالي من الكبريت والمحتـوى على كميـة كبيرة من أول أكسيـد الكـربــون مـع الهيـدروجين في وجــود «محفِّزات» من أكاسيـد نحاس ذات انتقائية عالية . وتتميز هذه الطـريقة بظروف تفاعل معتـدلـة تقـريبـاً (٢٠٠°م ــ ٣٠٠°م ، وضغط ٥٠ - ١٠٠ ضغط جوي) .

صناعة الميثانول بالمملكة

شهــدت المملكــة العربية السعودية في الخمس عشرة سنة الأخيرة تطـوراً سريعاً في الصنـاعـات البتروكيميـائيـة ، كما وُضعت الخطط المستقبليـة الطمـوح التي تهدف إلى جعل المنطقة رائدة في مجال هذه الصناعات.

وقد قامت الشركة السعودية للصناعات الأســاسية (ســابك) بمشاركـة مجموعـة شركات يابـانية بتأسيس أول مصنع لإنتاج الميثــانـول في الجبيل عــام ١٩٧٩م يـدعى الشركـة العـربية السعــودية للميثــانـول (الــــرازي) ، وقد بدأ إنتاج الميثانول في هذا المصنع عام ١٩٨٣م بطاقة إنتاجية سنوية ٦٤٠ ألــف طــن متري ووصلــت إلى ١,٢ مليون طن عام ١٩٩٢م .

كما قـــــامت سابك بمشاركة شركتي «هوكست سيلانس» (Hoechst - Celance) و« تكســــاس إيسترن » (Texas Eastern) الأمـريكيتين بتأسيس مصنع آخـر لإنتـاج الميثـانـول عـام ١٩٨١م في مـدينـة الجبيل الصناعية يدعى بالشركة الوطنية للميثانول (ابن سينا) . وقد بدأ إنتاج الميثانول في هذا المصنع عام ١٩٨٤م بطاقة إنتاجية سنوية تصـل إلى ٧٧٠ ألـف طـن متري وتجاوزت مليون طن عام ١٩٩٢م .

وقامت سابك أيضـاً بمشاركة البحرين والكويت بتأسيس مصنع آخـر عام ١٩٧٩ يـــدعـى شركـــة الخليج لصنــــاعـــة البتروكيميـائيات (جبيك) ، وقـد بدأ إنتـاج الميثانول في هذا المصنع بالاعتماد على الميثان كمادة أولية عـام ١٩٨٥م بطاقـة إنتاجيـة سنوية تصل إلى ٤٠٠ ألف طن متري .

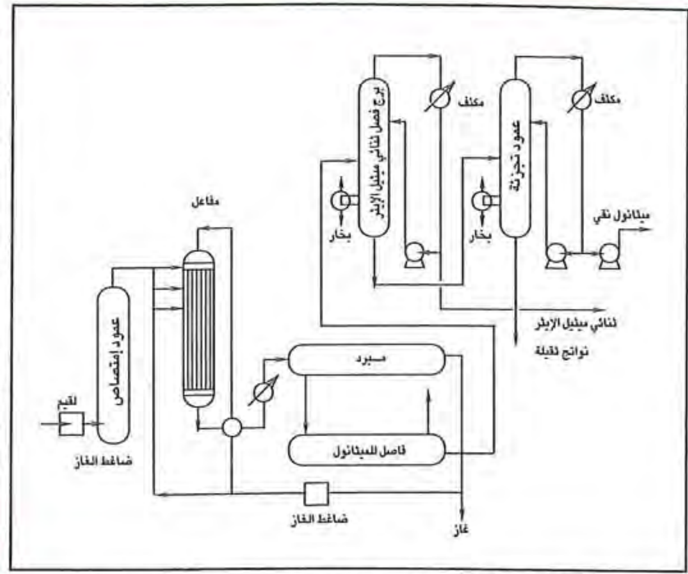
يستخـدم حـوالي ٢٣٪ من الميثــانـول المنتج بــوســاطـــة شركتي (ابن سينـا والـرازي) فـــي إنتـاج ميثيـــل ثالثـي بوتيـل الإيثر (MTBE) ، وتدعـى الشركة التي تنتـج هـــذه المــــادة (الشركـــة السعوديــة الأوربية للكيميـائيــات) أو (ابن زهـــر) ، قامــــــت سابـــــك بتأسيسهـــا عـام ١٩٨٤م بمشـاركـة شركات فنلندية ، وإيطالية والشركة العربية للاستثمـــارات البتروليــــة (أبيكـــورب) (Arab petroleum Investement Corp.) . وقد بــدأ إنتــاج هـــذه المــادة عـام ١٩٨٨م بطاقة إنتاجيـة سنويـة تصل إلى ٥٠٠ ألف طن مــتري .

إنتــــاج الميثانــــول

ينتج الميثـانـول في الـوقت الحاضر على نطـاق واسع من التحويـل الوسيطي لغـاز الاصطنـاع بــاستخـدام مــزائج غـازات مضغـوطة تتكـون من الهيـدروجين ، وأول أكسيد الكـربون ، وثـاني أكسيد الكـربون بوجود محفِّزات معدنية غير متجانسة .

وتصنف الطــرق الصنـاعيــة لإنتـاج الميثـانول حسب الضغـوط المستخدمـة إلى طــريقة : الضغـــط المــرتفع ، الضغط المتوسط ، الضغط المنخفض ، وتتضمن تلك الطرق الخطوات الأساس التالية : -

* إنتـاج غـاز الإصطنـاع بطـريقـة إعـادة التشكيل البخاري للغاز الطبيعي مع إضافة ثاني أكسيـد الكربـون لموازنة الهيـدروجين الفائض .



● شكل (١) مخطط مبسط لصناعة الميثانول بطريقة الضغط المرتفع .

● شكل (٢) مخطط مبسط لصناعة الميثانول بطريقة الضغط المتوسط .

* ضغط الغازات .
* التصنيع في المفاعل الوسيطي .
* التنقية بالتقطير .

● طريقة الضغط المرتفع

تعد هذه الطريقة أول طريقة صناعية تجارية لصناعة الميثانول من غاز الإصطناع . تجري هذه الطريقة في الطور الغازي ، شكل (١) ، عند درجة حرارة ٣٢٠ - ٣٨٠°م وتحت ضغط يتراوح بين ٢٥٠ الى ٣٥٠ ضغط جوي ، وبوجود محفِّز من أكسيد الزنك وأكسيد الكروم ($ZnO-Cr_2O_3$) ، وزمن تماس قصير جداً (١-٢ ثانية) لمنع حدوث تفاعلات جانبية إذ تبرد الغازات الناتجة عن التفاعل وتكثَّف لفصل الميثانول .

تفصل النواتج الثانوية الناتجة عن هدرجة الميثانول وأول أكسيد الكربون مثل ثنائي ميثيل الإيثروفورمات الميثيل والميثان بوساطة التقطير عند درجات غليان منخفضة ومرتفعة وذلك حسب صفات كل ناتج .

● طريقة الضغط المتوسط

تجرى هذه الطريقة ، شكل (٢) ، عند درجة حرارة ٣٥٠°م وتحت ضغط يتراوح بين ١٠٠ إلى ٢٥٠ ضغط جوي ، وباستخدام محفِّز من أكسيد الكروم وأكسيد الزنك . ويتم الحصول على الميثانول في هذه الطريقة بنقاوة عالية مع كميات صغيرة من نواتج ثانوية .

● طريقة الضغط المنخفض

تتميز هذه الطريقة بتكلفتها المنخفضة، وبمرونتها في التشغيل، واختيارٌ الوحدة إضافة إلى أنه يستخدم فيها غاز الاصطناع الغني بالهيدروجين دون اللجوء إلى إضافة غاز ثاني أكسيد الكربون للحصول على نسب مولية من المواد المتفاعلة .

وتبدأ خطوات هذه الطريقة ، شكل (٣)، بإزالة الكبريت من الغاز الطبيعي ، ثم دفعه مع مزيج من البخار وغاز ثاني أكسيد الكربون إلى برج إعادة التشكيل، بعدها يجري التفاعل عند درجة حرارة ٢٤٠ - ٢٦٠ م وتحت ضغط ٥٠ - ١٠٠ ضغط جوي ، وبوجود محفِّز من أكاسيد النحاس - الزنك - الألومنيوم . ($CuO - ZnO - Al_2O_3$)

تقطير الميثانول الخام

يحتوي الميثانول الخام الناتج من العمليات أعلاه على المكونات الآتية :-

بقايا خفيفة : وهي مكونات ذات درجات غليان منخفضة ، وتشمل غازات مذابة وثنائي ميثيل الإيثر، وفورمات الميثيل ، والأسيتون .

بقايا ثقيلة : وهي مكونات ذات درجات غليان مرتفعة ، وتشمل كحولات أعلى ، ومركبات هيدروكربونية ذات سلاسل طويلة ، وكيتونات عليا وإسترات لكحولات منخفضة مع أحماض النمل والخل والبروبيونيك ، إضافة إلى كميات قليله جداً من هيدروكربونات شمعية عليا ($C_{40} - C_8$) .

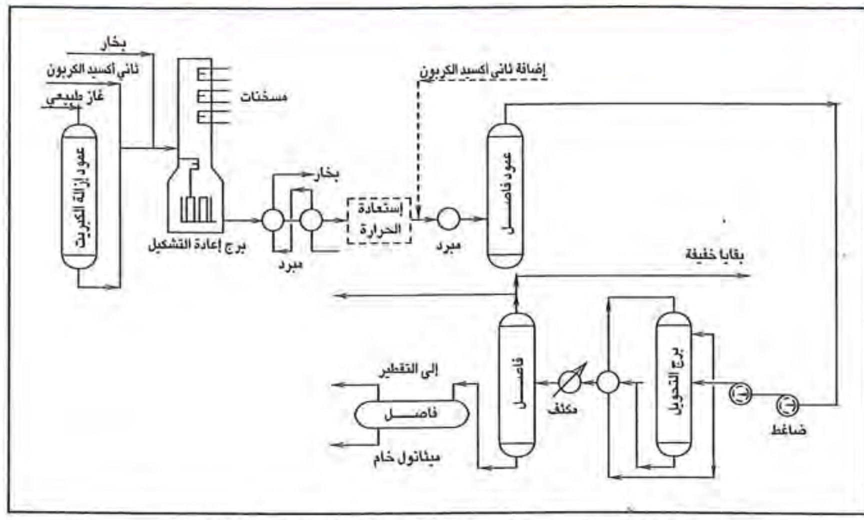
تفصل الشوائب المصاحبة للميثانول الخام ، بشكل عام ، على مرحلتين . إذ تتم في المرحلة الأولى إزالة جميع المكونات التي تغلي عند درجات حرارة أقل من درجة غليان الميثانول في عمود البقايا الخفيفة ، وفي المرحلة الثانية يتم تقطير الميثانول النقي في عمود أو عمودَي تقطير .

التطبيقات الصناعية للميثانول

يستخدم حوالي ٧٠٪ من إنتاج العالم من الميثانول في الصناعات البتروكيميائية ، ومن أهم الصناعات البتروكيميائية ، التي تعتمد على الميثانول كمادة وسطية ، شكل (٤) ، مايلي :-

● الفورمالدهيد

تعتمد صناعة الفورمالدهيد بصفة أساس على الميثانول حيث يستخدم حوالي نصف إنتاج العالم من الميثانول لتصنيع هذه المادة ، وأن أكثر من ٩٠٪ من إنتاج الفورمالدهيد يعتمد على استخدام الميثانول كمادة خام ، بينما ينتج الجزء الباقي من



● شكل (٣) مخطط مبسط لصناعة الميثانول بطريقة الضغط المنخفض.

أكسدة المركبات الهيدروكربونية ، ومن أهم الطرق المستخدمة في صناعة الفورمالدهيد مايلي : ـ

* نزع الهيدروجين المؤكسد (Oxidative Dehydrogenation) باستخدام الفضة ، أو مسحوق النحاس كمحفز لنزع الهيدروجين من الميثانول في الطور الغازي عند درجة حرارة ٤٥٠ ــ ٦٠٠°م ، وتحت الضغط الجوي ، ويتم التفاعل بوجود الهواء وفق التفاعلين التاليين :ـ

$$CH_3OH \longrightarrow HCHO + H_2$$

$$H=+20\ Kcal/mol$$

$$H_2 + 1/2\ O_2 \longrightarrow H_2O$$

$$H=-58\ Kcal/mol$$

* الأكسدة المباشرة للميثانول بوجود وسيط أكسيد الحديد والموليبدنوم $(Fe_2O_3 - MoO_3)$ عند درجة حرارة ٣٠٠ ـ ٤٥٠°م وفق المعادلة التالية :ـ

$$CH_3OH + 1/2\ O_2 \longrightarrow HCHO + H_2O$$

$$H = -38\ Kcal/mol$$

*** صفات واستخدامات الفورمالدهيد :**
تبلغ درجة حرارة غليان الفورمالدهيد ـ ١٩°م ، ودرجة حرارة تجمده ــ ١٨٨°م ، وهو غير ثابت حيث يتبلمر بسهولة إلى مركبات بولي أوكسي الميثيلين ، وبالتالي لايمكن تخزينه ونقله وهو في حالته الحرة سواء كان على شكل غاز أو محلول . ولذلك يمكن أن يكون متوفراً تجارياً على الأشكال التالية :ـ

* محلول يحتوي على ٣٧٪ وزناً من الفورمالدهيد إضافة إلى ٦ ــ ١٣٪ من الميثانول كمادة مثبتة تمنع بلمرته ، وترسب بوليمرات غير ذوابة.

* محاليل من ٣٠٪ الى ٣٧٪ فورمالدهيد خالية من الميثانول .

* مزيج صلب غير قابل للانحلال على شكل بارافورم يتكون من بولي أوكسي ميثيلين جليكولات $HO(CH_2O)_nH$ حيث تتراوح n مابين ٨ إلى ١٠٠ .

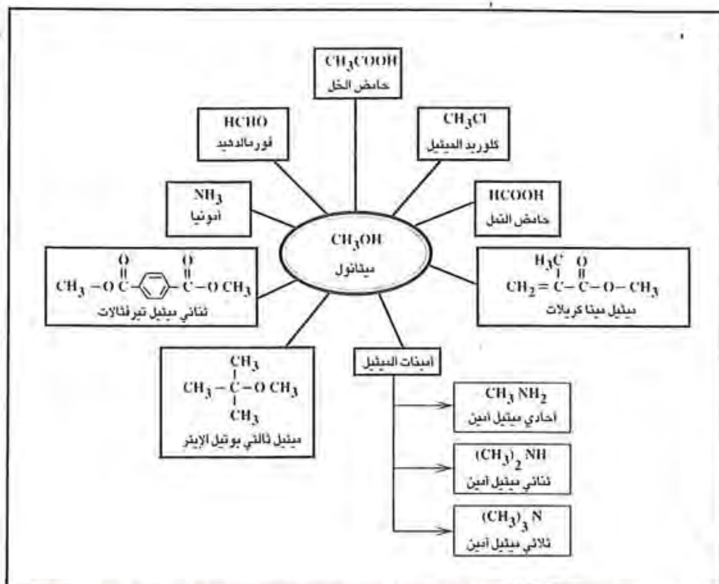
*مركب حلقي صلب يسمى تريوكسان .

إلى جانب الاستخدامات المباشرة لمحاليل الفورمالدهيد المائية (فورمالين ،فورمول) كمعقم ، وكمادة حافظة ، وكعامل مساعد في صناعات: النسيج ، والفراء، والورق، والخشب ، فإن معظم إنتاجه (حوالي ٦٠٪) يستخدم كمادة أولية في صناعة كثير من المواد الصناعية ، شكل (٥)، ومن أهم هذه المواد مايلي :ـ

راتنجات اليوريا ــ فورمالدهيد:
وتعرف تجارياً بالأمينوبلاست (Aminoplast)، ويتم إنتاجها من تفاعل الفورمالدهيد مع اليوريا ومن ثم إجراء تفاعلات تكاثف للنواتج بوجود محفزات من أحماض ، أوقواعد . ويعتمد الناتج على نسب المواد المتفاعلة ، والرقم الهيدروجيني (PH) الذي يجرى فيه التفاعل كما هومبين في معادلات التفاعل التالية :ـ

$$O=C(NH_2)_2 \xrightarrow{HCHO} O=C(NH-CH_2OH)(NH_2)$$

$$O=C(NH_2)_2 \xrightarrow{2HCHO} O=C(NH-CH_2OH)(NH-CH_2OH)$$



● شكل (٤) منتجات الميثانول .



● شكل (٥) أهم إستخدامات الفورمالدهيد الصناعية .

ويتم تشكل راتنج اليوريا ـ فورمالدهيد بالتحميض، والتسخين حيث يحدث التشابك كما هو مبين في الشكل (٦) .

يستخدم معظم إنتاج راتنجات اليوريا ـ فورمالدهيد كمادة لاصقة ، وفي صناعة الألواح الخشبية وذلك بمزجه مع مسحوق الخشب (النشارة) أو قطع صغيرة منه ، وضغطها على شكل ألواح أو صفائح ، ومن ثم تجرى عليها عملية تقسية عند درجات حرارة مرتفعة نسبياً ، كما تستخدم هذه الراتنجات في معالجة ، وطلي الورق لإكسابه قوة ومتانة ، ومقاومة للرطوبة ، وفي صناعة الدهانات ، وأداوت الزينة ، والزخرفة ، ومعالجة النسيج ، وغيرها من الاستخدامات الثانوية الأخرى.

*** راتنجات الميلامين ـ فورمالدهيد:** وتعرف تجارياً بـ (Melanoplasts) ، ويتم إنتاجها من تفاعل الميلامين (٢، ٤، ٦ـ ثلاثي أمينوترايزين) مع الفورمالدهيد تحت ظروف قاعدية ، أو متعادلة وذلك على مرحلتين حيث تنتج في المرحلة الأولى مركبات ميثيلول الميلامين مشابهة لمركبات ميثيلول اليوريا ، شكل (٧) .

أما في المرحلة الثانية فتتم عملية التشابك بالتحميض والتسخين بطريقة شبه معقدة حيث ينتج راتنج متشابك متصلب بالحرارة ، أو غير مطاوع للحرارة (Thermosetting) .

تمتاز راتنجات الميلامين ـ فورمالدهيد عن راتنجات اليوريا ـ فورمالدهيد بأنها أكثر متانة وصلابة وذات مقاومة ممتازة للرطوبة ، وهي تستخدم لاستعمالات مشابهة لاستعمالات راتنجات اليوريا ـ فورمالدهيد ، بالإضافة إلى استخدامها لإنتاج صفائح الفورميكا ، والمواد اللاصقة ، والدهانات ، وبعض أنواع القطع الكهربائية ، كما تضاف لراتنجات اليوريا ـ فورمالدهيد لتحسين خواصها .

*** راتنجات الفينول ـ فورمالدهيد :** وتعد نوعا من أنواع راتنجات الأمينو، وتعرف بالبكاليت (Bakelite Resins) وتسمى تجارياً فينوبلاست (phenoplast) .

يتم إنتاج هذا النوع من الراتنجات من تفاعلات الاضافةوالتكاثف بين الفينول والفورمالدهيد في وسط حامضي أو قاعدي ، حيث ينتج نوعان مميَّزان من الراتنجات يعرفان براتنجات الريزول (Resols) ، والنوفولاك (Novolacs) ، وذلك تبعاً لظروف التفاعل والنسبة الجزيئية للفورمالدهيد إلى الفينول .

تستخدم راتنجات الفينول ـ فورمالدهيد في مجالات صناعية متعددة ، منها طلاء الصفائح الخشبية الرقيقة المشابهة لألواح الفورميكا حيث تؤخذ الألواح الرقيقة من الخشب ، وتطلى بطلاء لاصق محُضَّر بخلط نسبة معينة من نشارة الخشب مع الريزول ، ثم توضع الألواح المطلية في ضاغطات ساخنة ، ليتم التشابك بين السلاسل البوليميرية وخروج جزيئات الماء وتبخرها في نفس الوقت .

ومن الاستخدامات الأخرى للراتنجات الفينولية صناعة : العوازل الكهربائية ، والمفاتيح الكهربائية ، ومقابض الأبواب ، وأواني الطهي ، وبعض قطع السيارات . حيث ان هذه الراتنجات في حالة تقسيتها تصبح مقاومة لدرجات الحرارة العالية ، والمذيبات ، والمواد الكيميائية مما يجعلها مناسبة للصناعات المذكورة .

*** بنتا إرثريتول:** يحضر هذا المركب بوساطة تفاعل فورمالدهيد والأسيتا لدهيد بوجود مركب قاعدي قوي وفق التفاعل التالي :ـ

$$4HCHO + CH_3CHO + NaOH \longrightarrow C(CH_2OH)_4 + HCOONa$$

يجري التفاعل عند درجة الحرارة العادية (٢٥مْ) بإضافة محلول الصودا الكاوية إلى محلول مائي يحتوي ٢٥٪ وزناً

من الفورمالدهيد، ثم إضافة المزيج إلى الأسيتالدهيد، وعند انتهاء التفاعل يعدَّل المزيج، ويبخَّر تحت ضغط منخفض ليسمح بتبلور البنتا أرثريتول.

يستخدم البنتا أرثريتول في إنتاج راتنجات الألكيد (Alkyde Resins) المستخدمة في صناعة الدهانات، وراتنجات الروسين (Rosin resins)، وفي صناعة المتفجرات، كما يستخدم في زيوت التجفيف.

* **هكساميثيلين تترامين:** ويتم بتفاعل الأمونيا مع الفورمالدهيد وفق التفاعل التالي:-

$$6\,HCHO+4NH_3 \longrightarrow CH_2)_6N_4+6H_2O$$

يعرف هذا المركب بالهكسامين – في مجال الصناعات البلاستيكية – وبالأوروتروبين في مجال الصناعات الصيدلانية.

ويجري التفاعل صناعياً على شكل دفعات (Batches)، أو مستمر (Contineous) عند درجة حرارة ٣٠ – ٥٠°م، ورقم هيدروجيني ٧ – ٨.

يستخدم الهكسامين في الصناعات التالية:-

- المطاط، حيث يقوم بدور العامل المسرع في فلكنة (المعاملة بالكبريت) المطاط.
- بعض المركبات الصيدلانية.
- صناعة إحدى المواد شديدة الانفجار.
- تقسية راتنجات الفينول - فورمالدهيد.
- مبيد للفطريات، ولبعض الآفات الزراعية.
- مادة مانعة للتآكل ضد الأحماض المعدنية.

● حامض الخل

يستهلك حوالي ٩٪ من إنتاج الميثانول في صناعة حامض الخل (Acetic Acid) وذلك من تفاعل كربلة الميثانول بوساطة أول أكسيد الكربون في الطور السائل بوجود محفِّزات متجانسة مثل: كوبالت - يود أو روديوم - يود أونيكل – يود عند درجة حرارة ٢٠٠°م وضغط ٣٠ - ٤٠ جو.

$$O=C\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + HCHO \longrightarrow O=C\begin{matrix}NH-CH_2OH\\NH_2\end{matrix}$$

$$O=C\begin{matrix}NH-CH_2OH\\NH_2\end{matrix} + O=C\begin{matrix}NH-CH_2OH\\NH_2\end{matrix} + O=C\begin{matrix}NH-CH_2OH\\NH_2\end{matrix}$$

$$\longrightarrow O=C\begin{matrix}NH\,CH_2-\\NH_2\end{matrix} O=C\begin{matrix}N\,CH_2-\\NH_2\end{matrix} O=C\begin{matrix}N-CH_2OH\\NH_2\end{matrix} + 2H_2O$$

إستمرار التفاعل

$$\longrightarrow \left[O=C\begin{matrix}NH-CH_2-\\NH_2\end{matrix} O=C\begin{matrix}N-CH_2-\\NH_2\end{matrix} O=C\begin{matrix}N-CH_2-\\NH_2\end{matrix} \right]_n$$

● شكل (٦) معادلات تفاعل اليوريا والفورمالدهيد لتشكيل راتنجات اليوريا - فورمالدهيد.

الميلامين ($C_3N_3(NH_2)_3$) $\xrightarrow{3HCHO}$ ثلاثي ميثيلول الميلامين ($C_3N_3(NHCH_2OH)_3$)

الميلامين $\xrightarrow{6HCHO}$ سداسي ميثيلول ($C_3N_3(N(CH_2OH)_2)_3$) $\xrightarrow{\text{بلمرة تكاثفية}}$ راتنجات الميلامين فورمالدهيد

● شكل (٧) معادلات تفاعل الميلامين مع الفورمالدهيد لإنتاج راتنجات الميلامين - فورمالدهيد.

يستخدم حوالي ٤٥٪ من إنتاج حامض الخل في العالم في صناعة خلّات الفينيل المستخدمة في صناعة بولي أسيتات الفينيل (بولي خلّات الفينيل)، ويستخدم حامض الخل كذلك في صناعة خلّات الميثيل، وخلات آيزوالبروبيل، وخلّات البوتيل، وبلاء ماء حامض الخل، والأسيت أنليد وكلوريد الأستيل، والأسيت أميد،

وحامض كلورو الخل، إضافة الى استخدامه كمذيب في صناعة حامض التيرفثاليك، وثنائي ميثيل الإستر، والدهانات، وغيرها من الاستخدامات الأخرى.

● ميثيل ثالثي بوتيل الإيثر

ينتج ميثيل ثالثي بوتيل الإيثر (MethylTertiary Butyl Ether-MTBE) من تفاعل الميثانول مع الآيزوبوتن فوق مبادلات أيونية (محفزات حمضية) من راتنج بولي ستايرين مسلفن في الطور السائل، وعند درجات حرارة تتراوح مابين ٣٠ ـ ١٢٠ْم، وضغط من ٧ ـ ١٤ضغط جوي.

يعد ميثيل ثالثي بوتيل الإيثر منتجاً هاماً لرفع عدد أوكتان الجازولين نظراً لصفاته الأوكتانيه العالية (١٠١ ـ ١١٧)، وقد أخذ يحل محل مادة رباعي إيثيل الرصاص التقليدية كمادة تضاف للجازولين لرفع عدد أوكتانه، وقد تسبب ذلك في زيادة الطلب عليه إذ استخدم في عام ١٩٨٨م حوالي ٢٠ ٪ من إنتاج الميثانول لتصنيع هذه المادة، ويتوقع أن تزداد نسبة الإنتاج منه بمعدل ١٢٪ سنوياً.

● حامض النمل (الفورميك)

يتم إنتاج حامض النمل (Formic Acid) من إماهة فورمات الميثيل الناتجة عن كربلة الميثانول في الطور السائل بوساطة أول أكسيد الكربون عند درجة حرارة ١٢٠م°، و ٩ضغط جوي، وفي وجود محفز قاعدي من ميثو أوكسيد الصوديوم، عند درجة حرارة ٨٠م° و ٤٥ضغط جوي.

يستخدم حامض النمل في صناعة الأنسجة، والجلود، والصباغة، والمواد الصيدلانية، وكمادة حافظة لبعض الأطعمة، وكمادة مضافة في صناعة المطاط، كما أن أملاحه مثل فورمات الصوديوم تستخدم كمذيب، وفي المبيدات الحشرية، وكمادة وسطية لإنتاج عدد من المركبات الكيميائية مثل حامض الحماض (حامض الأوكساليك).

تستخدم فورمات الإيثيل كمادة مذيبة لخلات السيليلوز وللنتروسيليلوز، وكمكون مادة نكهة في المشروبات الخالية من الكحول، وفي صناعة الآيس كريم، والعلك، والسكاكر. ومن مركبات حامض النمل المستخدمة في الصناعة: فورمات آيزوالبوتيل التي تستخدم كمذيب للمواد الملوّنة، والمواد اللاصقة، وكعوامل منظّفة.

● كلوريد الميثيل

تم تصنيع كلوريد الميثيل في السابق بالكلورة المباشرة للميثان، ولكن بسبب صعوبة تجنب تشكل كلوريدات عليا، و صعوبة التخلص من الكميات الكبيرة من كلوريد الهيدروجين، فإن أغلب كلوريد الميثيل يحضرّ في الوقت الحاضر من تفاعل الميثانول مع كلوريد الهيدروجين إما في الطور السائل عند درجة حرارة ١٠٠ ـ ١٥٠ ° م، وبوجود محفز من كلوريد الزنك، أوفي الطور الغازي عند درجة حرارة ٣٠٠ ــ ٣٨٠ °م، و من ٣ الى ٦ ضغط جوي، وبوجود أكسيد الألمنيوم كمحفز.

من أهم التطبيقات الصناعية لكلوريد الميثيل صناعة: السيليكونات، وميثيل السيليلوز، وكلوريدات الميثيل، ورباعي ميثيل الرصاص، وأملاح الأمين الرباعية، ،ومبيدات الأعشاب، ومركبات فلورو وكلورو الميثان. كما أنه يستخدم كمذيب، وكمادة وسطية في العديد من الصناعات العضوية مثل: عمليات المثْيلة، والأثْيرَة وغيرها.

● أمينات الميثيل

تتم صناعة أمينات الميثيل (Methylamines) بوساطة مثْيلة الأمونيا مع الميثانول بعدة خطوات عند درجة حرارة ٣٥٠ ـ ٥٠٠ °م، و ١٠ ــ ٢٠٠ ضغط جوي، وبوجود سليكات الألومينوم، أو فوسفات الألومينوم كمحفزات. وتختلف منتجات التفاعل حسب كمية المواد المتفاعلة وظروف التفاعل مثل الحرارة، والضغط، إذ يتم إنتاج أحادي ميثيل الأمين في المرحلة الأولى، يليها ـ في المرحلة التالية ـ إنتاج ثنائي ميثيل الأمين، ثم يأتي إنتاج ثلاثي ميثيل الأمين في المرحلة الثالثة.

يعد ثنائي ميثيل أمين أكثر أهمية من الأمينات الأخرى حيث إنه يستخدم في صناعة N,N ـ ثنائي ميثيل فورم أميد و N,N ــ ثنائي ميثيل أسيتاميد الذي له تطبيقات كثيرة في مجال الصناعة، حيث يستخدم كمذيب لألياف الأكريليك، والبولي يوريثان، وفي تصنيع العديد من العوامل الفعّالة سطحياً، وكيميا ئيا ت المطاط.

يأتي أحادي ميثيل أمين في المرتبة الثانية من حيث الأهمية، والطلب عليه، حيث يستخدم بشكل رئيس بتحويله إلى ثنائي ميثيل اليوريا وN ــ ميثيل بيروليدون، وكذلك للحصول على ميثيل تيورين الذي يستخدم في عمليات غسيل ثاني أكسيد الكربون.

أما ثلاثي ميثيل أمين فيأتي في المرتبة الثالثة إذ ليس له تطبيقات صناعية كثيرة، ويمكن استخدامه في إنتاج N,N - ثنائي ميثيل أسيتاميد عند تفاعله مع أول أكسيد الكربون (تفاعل كربلة)، وفي تصنيع أملاح كولين (Choline salts) التي تستخدم كإضافات لعلف الدواجن.

● ثنائي ميثيل تيرفثالات

يتم إنتاج ثنائي ميثيل تيرفثالات بأسترة حامض التيرفثاليك بوساطة الميثانول في الطور السائل عند درجة حرارة ١٤٠ ـ ١٧٠°م، و ٤ ـ ٧ ضغط جوي.

يستخدم معظم الإنتاج العالمي من ثنائي ميثيل تيرفثالات كمادة أولية في صناعة بولي إيثيلين تيرفثالات الذي يستخدم في صناعة ألياف البولي إستر، والصفائح الرقيقة جداً والأوعية البلاستيكية.

● ميثيل ميثاكريلات

يتم صناعة ميثيل ميثاكريلات من تفاعل الأسيتون مع الميثانول بوجود محفز سيانيد الهيدروجين في وسط قلوي، وعند درجة حرارة ١٠٠ ــ ١٢٥°م على ثلاث مراحل حيث يتفاعل في المرحلة الأولى الأسيتون مع حامض السيانيد، وفي المرحلة الثانية يتفاعل منتج المرحلة الأولى مع حامض الكبريت، وفي المرحلة الثالثة يتفاعل

يعـد ميثيـل ميثاكـريلات مـن أهـم إسـترات حامـض الأكـريليك الـذي يدخـل في صناعـة بولـي ميثاكريـلات ، كما يستخـدم في صنـع : الأليـاف الأكـريليـة ، والـدهانات المسـتحلبة ، وأطليـة السطـوح إضـافـة إلى عـدد مـن البـوليمرات الشفـافة التي تبـاع تحت اسم تجاري "Perspex" و"Plexiglass".

استخدامات أخرى

إضافة لما تم ذكـره ، يستخدم الميثانول في خطوط أنـابيب الغاز الطبيعي لمنع تشكُّل هيدريت الغاز (Gas Hydrates) .

وفي مجال الطاقة اتضح أنـه وقود مثالي حيث أن لـه حرارة تبخـر مـرتفعة وقيمـة حرارية منخفضة نسبيـاً ، كما وأن أكاسيد النيتروجين ، والهيدروكربـونات ، وأحادي أكسيد الكربـون ـ المنبعثة عند استخـدامه كوقـود ـ قليلـة جداً بالمقـارنة مع الـوقود التقليـدي (الجازولين) . ومـازالت فكـرة استهـلاكه كبـديل للجازولين ، أو كمصـدر للطاقة موضـع جـدل لأسباب عديدة منهـا اقتصادية ، وبيئية ، وتقنية .

أما في مجال استخدام الميثـانول كمركب وسطي للصنـاعـات الأخرى غير المذكـورة سابقاً فيمكن ذكر الصناعات التالية :ـ

* صنـاعـة إسـترات الميثيـل لأحمـاض عضوية، وتستخدم كمـذيبات ومونوميرات في صناعة البلاستيك

* صنـاعـة ثـلاثي ميثيل الفـوسفين ، ويستخـدم في صناعـة المواد الصيدلانيـة ، والفيتامينات .

* صنـاعـة ميثـوكسيـد الصـوديـوم ، ويستخـدم كمـواد عضـويـة وسطيـة ، وكوسيط في صناعة حامض النمل .

* صنـاعـة إسترات الميثيل لأحماض لاعضويـة ، وتستخدم كعوامل مثْيلَةْ ، وفي صناعة المتفجرات ، والمبيدات الحشرية .

* صناعـة الإيثيلين ، ويستخدم في صنـاعة العديـد من المركبات العضـوية الـوسطية ، والبوليميرات ، ومواد مساعدة ، وغيرها من المواد الأخرى .

الجديد في العلوم والتقنية
الجديد في العلوم والتقنية
الجديد في العلوم والتقنية
الجديد في العلوم والتقنية

مغناطيس جديد

إبتكـر مجموعـة علمـاء ، من جـامعة ولايـة أوهايو (Ohio State Univ.) مـواد يمكنهـا أن تعمـل كالمغناطيسـات الجزيئيـة ـ تعـرف أحيـانـاً بالمغناطيـس العضوي ـ يمكـن إستخدامهـا بدرجـة واسعـة في المحركات الكهربائية الخفيفـة والمولـدات وأجهـزة تخزيـن البيـانـات (المعلومـات) والمجالات الأخـرى من الإلـكترونيـات.

تم في الماضي تطـويـر عـدد قليـل من المغناطيسات العضوية لها مميزات مغناطيسية عند درجات الحرارة فوق المنخفضة (Ultra low) فقط (أقل من ١٠ درجـات كـالفن أي حـوالي الصفر المطلق)، ونتيجـة للتكلفة العاليـة لتبريد المواد إلى هـذا المستوى فقـد كانت التجـارب في السابق مجرد حب إستطلاع.

أما الجديد في المغناطيس الجزيئي فيتلخص في أنه يحافظ على خصـائصه المغناطيسيـة عند درجة حرارة الغـرفة الإعتياديـه وأعلى من ذلك (إلى ٧٧°م تقـريبـاً) ، وأكثـر مـن ذلك فإن خصـائصـه لا تتغير حتى عندمـا يسخن عنـد درجـات حرارة عـاليـة جداً . بل يحافظ عليهـا حتى تتحلل مواده .

ورغم الميـزات المذكـورة فإن المغنـاطيس الجديـد يفقـد فـاعليتـه ببطء بسبب قـابليتـه للتأكسـد ، ولـذلك يجب حفظـه في جـو خـامل كيميائياً تحت طبقة من النيتروجين أو الأرجون مما يحد من إستخدامه في التقنيات العالية.

إستفاد العلماء من الكشف الجديـد وأخذوا في تطـوير المغنـاطيس الجديد بحيث يمكنـه أن يكون مستقراً كيميـائياً عند تعرضـه للأكسدة الجويـة ويحافظ على صفـاته المغنـاطيسيـة في نفس الوقت ، وقد تمكنوا بالفعل من صنع مواد ذات علاقة بمواد المغناطيس الجزيئي عبارة عن بوليمرات دقيقـة على شكل مسحوق أسود غير متبلور ، تحضر بتفـاعل بنزيـن الفاناديـوم مع رباعي سيانو الإيثيلين.

ومع أن الفـانـاديـوم معـدن إلا أنـه غير معناطيسي ، ويعزو العلماء مغناطيسية البوليمر إلى تلـوثـه بعـدة جـزيئـات من الحديـد ، لكن البـاحثين يعتقـدون أن محتويات الحديـد صغـيرة جـداً بحيث لا يمكن أن تنسب إليهـا القـوى المغنـاطيسيـة التي تمثل نصـف قـوة مغناطيسية الحديد تقريباً .

تعد المغناطيسـات الجزيئية المعدلة مقبـولة من الناحيـة التقنية لعدة أسباب ، منهـا : إمكان تصنيعهـا بإستخـدام المعـالجة الحراريـة المنخفضـة بدلاً من المعـالجة الحراريـة العاليـة اللازمة لتصنيع المغنـاطيسات الاعتيادية ، كما أن تشكيل وحداتها الجزيئيـة أسهل من تشكيل الوحـدات الذرية في المغنـاطيسات الإعتيـادية ، إضافـة إلى ذلك فإن وجودها على هيئة بـوليمر يسـاعد على إنتـاج مغناطيسـات عضويـة ذات متانة وقوة عالية وبأشكال عديدة.

ومن المزايا الأخرى للمغناطيسات الجزيئية الجديـدة أنها لا تفقد مغنـاطيسيتهـا بسهولـة مثلما يحدث بـالمغناطيسـات الإعتياديـة ، ولكن تحتـاج إلى مجال مغنـاطيسي قـوي ليحـدث لها ذلك، وهـذا يعني أن اشرطـة التسجيل المغطـاة بطبقة من البوليمـر المغناطيسي يمكنها أن تخدم لفترة أطـول . كما أنها ذات نـوعيـة أجـود من الأشرطـة الحاليـة المغطـاة بطبقـة من أكسيـد الحديد.

ويمكن أن تشمل مـزايا المغناطيس الجديد إمكان إستخدامه في مجال الألكترونيات الأخرى بما فيهـا الأقـراص الضـوئيـة ومكـونـات الحاسبـات الآليـة والتلفـونـات المتنقلـة والتلفزيونات .

Science Scope VOL. 16 NO. 3 NOV. 1992. PP 11-12 .

المشتقات البتروكيميائية من الإيثيلين

أ. عبد الله محمد العبد الرحمن

الإيثيلين ($CH_2 = CH_2$) مركب هيدروكربوني أو ليفيني بسيط ،غير مشبع ، ترتبط ذرتا الكربون فيه برابطة مضاعفة تتسبب في شدة فعاليته مع مواد الكتروفيلية مما يجعله يدخل في كثير من التفاعلات الكيميائية مثل:ـ تفاعلات الإضافة ، الأكسدة ، البلمرة ، الألكلة ، الهلجنة ، وغيرها.



ينتج الإيثيلين من الإيثان ، والبروبان (٦٢٪)، غازات المصافي المحتوية على الإيثان ، والبروبان (٢٥٪) ، والنفثا بأنواعها :ـ الخفيفة ، والمتوسطة ، والثقيلة ـ وزيت الغاز ، والجازولين الطبيعي (١٣٪) ، وتتضمن خطوات صناعة الإيثيلين من هذه المصادر : التكسير ، الانضغاط ، وأخيراً التنقية.

ويعد الإيثيلين من أهم المواد الخام لتصنيع المنتجات البتروكيميائية وأكثرها إنتاجاً حيث يعد المادة الأساس الخام لكثير من المنتجات البتروكيميائية ، وتستخدم معظم مشتقاته في إنتاج البلاستيك والمواد المعتاده للتجمد والألياف والمذيبات ، وسيتناول هذا المقال إنتاج ، وتطبيقات بعض مشتقات الإيثيلين . أما المواد الوسيطة المنتجة من الإيثيلين فسيتناول بعضها المقال الذي يليه.

أكسيد الإيثيلين

أكسيد الإيثيلين (Ethylene Oxide) أكثر أنواع الإيبوكسيدات الأليفاتية أهمية تجارية ، وهو غاز في درجة حرارة الغرفة عديم اللون ، سام ، قابل للاشتعال ، يمتزج بالماء والكحول الإيثلي وكثير من المذيبات العضوية ، وهو فعال جداً ، ويتفكك عند درجة حرارة ٤٠٠°م إلى الاكسجين والإيثيلين.

يوضح الجدول (١) بعض الخواص الفيزيائية لأكسيد الإيثيلين وبعض مشتقات الإيثيلين الأخرى .

تم تصنيع أكسيد الإيثيلين في السابق بعملية الكلورهيدرين (Chlorohydrin Process) حيث يتفاعل الإيثيلين مع الكلور والماء لينتج إيثيلين الكلورهيدرين في الخطوة الأولى ، بعدها تتم معالجة إيثيلين الكلورهيدرين بهيدروكسيد الكالسيوم لإنتاج أكسيد الإيثيلين ، معادلة (١) و (٢) جدول (٢) .

وينتج عن هذه العمليةكمية كبيرة من أكسيد الإيثيلين ، ومن عيوبها : أنها مكلفة إذ تستهلك كميات كبيرة من الكلور ، كما أنها تكوِّن كلوريد الكالسيوم ـ كمركب جانبي ـ بكميات كبيرة . وبدأت أهمية أكسيد الإيثيلين في الصناعة بعد إنتاجه بالأكسدة المباشرة (Direct Oxidation) للإيثيلين التي حلت محل العملية السابقة بوجود الهواء أو الأكسجين وباستخدام أكسيد الفضة (Ag_2O) كمحفِّز وذلك وفقاً لما يلي :ـ

$$CH_2 = CH_2 + 1/2O_2 \longrightarrow H_2C \overset{O}{-} CH_2$$

تعد هذه العملية الأكثر استخداماً في معظم الصناعات لأكسيد الإيثيلين ، وفيها يتم إمرار مخلوط من الإيثيلين والأكسجين في مفاعل أنبوبي (Tubular Reactaor) يحتوي على الفضة المحملة على الألومينا مع مواد مساندة من مركبات العناصر القلوية ، والقلوية الأرضية مثل السيزيوم، والباريوم ، ومن شروط التفاعل أن يكون المفاعل عند درجة حرارة ٢٠٠ ـــ ٣٠٠°م، وضغط ١٠ ـ ٣٠ ضغط جوي حيث يمتز الأكسجين على سطح الفضة ليبدأ التفاعل ،

المركب / الصفة	الوزن الجزيئي	الكثافة عند ٢٠ْم (جم/سم٣)	درجة الانصهار (ْم)	درجة الغليان (ْم)	درجة الاشتعال (ْم)	حدود الانفجار في الهواء ٪	نقطة الوميض (ْم)	كثافة البخار
أكسيد الإيثيلين	٤٤,٠٥	٠,٨٦٩	ـ١١٢,٢	١٠,٤	٤٢٩	٣ ـ ١٠٠	ـ١٨ *	١,٤٩
جلايكول الإيثيلين	٦٢,٠٧	١,١١٢	ـ١٢,٦	١٩٧,٣	٤٠٠	٣,٥	١١٦ **	٢,١٤
الأسيتالدهيد	٤٤,٠٥	٠,٧٧٩	ـ١٢٣,٥	٢٠,٤	١٧٥	٤ ـ ٥٧	ـ٣٨ **	١,٥٢
الأمين الإيثيلي الأحادي	٦١,٠٨	١,٠٢٠	١٠,٣	١٧٠,٣	٤١٠	٥,٥ ـ ١٧	٩٤,٥ **	٢,١٠
الأمين الإيثيلي الثنائي	١٠٥,٠١	١,١٠٠	٢٧,٤	٢٨٦,٥	٣٦٥	ـ	١٧٦,٠ **	٣,٧٠
الأمين الإيثيلي الثلاثي	١٤٩,٠٢	١,١٢٠	٢١,٦	٣٣٦,١	٣٢٥	ـ	١٩٢ **	٥,١٠
حامض الخل	٦٠,٠٥	١,٠٤٩	١٦,٧	١١٨,٢	٤٢٧	٤ ـ ١٦	٤٢ **	٢,٠٧
خلات الفينيل	٨٦,٠٩	٠,٩٣١	ـ١٠٠,٢	٧٢,٣	٤٢٧	٢,٦ ـ ١٣,٤	ـ٨ *	٣,٠٠
الإيثانول	٤٦,٠٧	٠,٧٨٩	ـ١١٤,١	٧٨,٣	٤٢٣	٣,٣ ـ ١٩	١٣ **	١,٥٩

* للوعاء المفتوح ** للوعاء المغلق

● جدول (١) بعض الخواص الفيزيائية لبعض مشتقات الإيثيلين.

ونظراً لأن التفاعل طارد للحرارة فيجب الأخذ بعين الاعتبار كيفية التحكم في الحرارة الناتجة بأفضل الطرق، ويؤدي عدم التحكم في الحرارة الناتجة إلى انخفاض فعالية المحفز، وفقدان بعض الناتج، كما أن التفاعل يصاحبه تكوين نواتج جانبية مثل الماء، وثاني أكسيد الكربون، وفقاً لما يلي :ـ

$$CH_2 = CH_2 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

ولتقليل النواتج الجانبية يشترط أن يكون تركيز الأكسجين في مخلوط التفاعل أقل من ٩٪، كما يفضل استخدام الأكسجين بدلاً من الهواء لأنه يعطي ناتجا أكبر، وبأقل كلفة.

يستخدم أكسيد الإيثيلين كلقيم لكثير من المنتجات البتروكيميائية الوسطية والنهائية حيث يتميز بفعاليته الشديدة، ومن أهم استخدامات أكسيد الإيثيلين إنتاج جليكول الإيثيلين الذي يستهلك في صناعته معظم إنتاج الإيثيلين.

يستخدم أكسيد الإيثيلين كذلك في صناعة البولي إستر، والإيثوكسالات، والأمينات الإيثيلية، وجليكول الإيثر، وثنائي، وثلاثي جليكول الإيثيلين، والبوليول، كما أنه يدخل في صناعة الأصباغ والمنظفات والأغراض الطبية والبوليمرات.

يمكن لأكسيد الإيثيلين أن يتبلمر بوجود الكحول كبادىء (Initiator) لتفاعل البلمرة، وفي وجود أحماض، وقواعد كمحفزات لإنتاج بوليمر بولي أكسيد الإيثيلين (بوزن جزيئي ١٠٠٠). وتتم البلمرة على خطوات تبدأ بالابتداء (Initiation)، ثم الامتداد (Propagation)، وأخيراً نهاية التفاعل (Termination) وفقاً لمعادلات التفاعل جدول (٣).

جليكول الإيثيلين

جليكول الإيثيلين (Ethylene Glycol - EG) سائل عديم اللون والرائحة، يمتزج بشدة في الماء، والإيثانول، ويتفاعل بشدة

رقم	المعادلة
١	$CH_2 = CH_2 + Cl_2 + H_2O \xrightarrow{10\text{-}50^\circ C} \underset{Cl}{CH_2} - \underset{OH}{CH_2} + HCl$
٢	$2\underset{Cl}{CH_2} - \underset{OH}{CH_2} + Ca(OH)_2 \xrightarrow{100^\circ C} 2CH_2 \overset{O}{-} CH_2 + CaCl_2 + 2H_2O$
٣	$CH = CH + CH_3COOH \xrightarrow{NaOH} CH_2 = CHO\overset{O}{\overset{\Vert}{C}} - CH_3 + H_2O$
٤	$2CH_2 = CH_2 + 2CH_3COOH \longrightarrow 2CH_2 = CHO\overset{O}{\overset{\Vert}{C}} - CH_3 + 2H_2O$ (خلات الفينيل)
٥	$3CH_2 = CH_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow CH_3CH_2SO_4H + (CH_3CH_2)_2SO_4$
٦	$CH_3CH_2SO_4H + (CH_3CH_2)_2SO_4 + 3H_2O \longrightarrow 3CH_3CH_2OH + 2H_2SO_4$ (الايثانول) (dil)

● جدول (٢) معادلات تفاعل الإيثيلين ومشتقاته.

إبتداء :

$$\underset{\text{O}}{CH_2 - CH_2} + ROH \xrightarrow{NaOH} ROCH_2CH_2\overset{-}{O} + \overset{+}{Na}$$

إمتداد :

$$ROCH_2CH_2\overset{-}{O} + \overset{+}{Na} + \underset{\text{O}}{CH_2 - CH_2} \longrightarrow ROCH_2CH_2OCH_2CH_2\overset{-}{O} + \overset{+}{Na}$$

إنتهاء :

$$RO(CH_2CH_2O)_n\, CH_2CH_2\overset{-}{O} + \overset{+}{Na} + HCl \longrightarrow RO - (CH_2CH_2O)_{n+1}\, H + NaCl$$

● جدول (٣) معادلات تفاعل بلمرة أكسيد الإيثيلين .

مع حامض الكبريت .

يستخدم جليكول الإيثيلين في صناعة المنظفات ، وتجفيف الغازات ، وكمادة مضادة للتجمد ، ولصناعة البولي إستر ، وإنتاج بولي إيثيلين ترفثالات.

ينتج جليكول الإيثيلين بعدة طرق منها ما يلي :-

● طريقة التميؤ

تعد طريقة التميؤ (Hydration) لأكسيد الإيثيلين من أفضل الطرق لإنتاج جليكول الإيثيلين من الناحية الاقتصادية ، وهي تتم بتفاعل أكسيد الإيثيلين في حالته السائلة مع الماء بنسبة ١:١٠ عند درجة ٥٠-١٠٠°م ، وبوجود مقادير قليلة من حامض الكبريت (٠,٥ - ١٪) كمحفز.

وينجم عن التفاعل المذكور كذلك إنتاج ثنائي جليكول الإيثيلين (Diethylene Glycol - DEG) ، وثلاثي جليكول الإيثيلين (Tri ethylene glycol-TEG) كنواتج جانبية ، ويتم فصل تلك النواتج الجانبية من جليكول الإيثيلين كل على حدة حسب ما هو موضح في شكل (١) ، كما يمكن الحد منها بزيادة نسبة الماء إلى أكسيد الإيثيلين.

ومما يجدر ذكره أن وجود حامض الكبريت كمادة محفزة تتسبب في تآكل أبراج التفاعل ، ولذلك يجب إزالته من خليط التفاعل، وإضافة مواد مثبطة للتآكل.

● طريقة الأوكسي رين

تتم طريقة الأوكسي رين (oxirane Process) على خطوتين هما :-

* أكسدة الإيثيلين : وتتم بتفاعل الإيثيلين في الطور السائل مع الأكسجين بوجود حامض الخل ، وأكسيد التيليريوم كمادة محفزة عند درجة حرارة ١٦٠°م وضغط ٢٨ جوي .

$$2CH_2 = CH_2 + O_2 + 3CH_3COOH \longrightarrow$$
$$CH_3COOCH_2CH_2COOCH_3$$
$$+ CH_3COOCH_2CH_2OH + H_2O$$

* تحلل الخلات :- وتتم بوجود الماء ، وعند درجة ١٠٧ - ١٣٠°م ، وضغط ١٠٢ جوي حيث ينتج جليكول الإيثيلين واستعادة حامض الخل وأكسيد التيتانيوم

$$CH_3COOCH_2CH_2COOCH_3 +$$
$$CH_3COOCH_2CH_2OH + 3\, H_2O$$
$$\longrightarrow 2\underset{OH}{CH_2} - \underset{OH}{CH_2} + 3CH_3COOH$$

وعليه يكون صافي التفاعل كما يلي :-

$$CH_2 = CH_2 + 2H_2O + O_2 \longrightarrow \underset{OH}{CH_2} - \underset{OH}{CH_2}$$

ومن الصعوبات التي تواجه هذه الطريقة تآكل الأبراج بسبب طبيعة التفاعل.

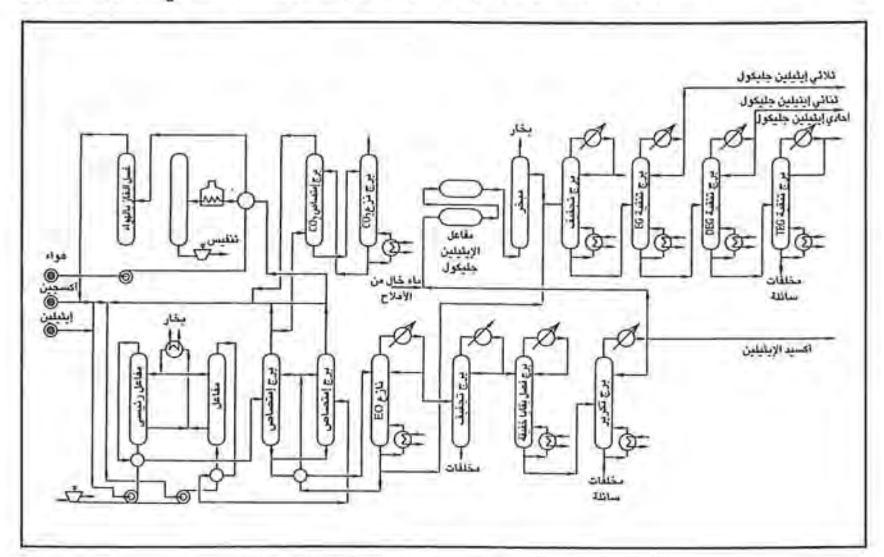
● طريقة تايجين

تتم طريقة تايجين (Teijin Process) بأكسدة ،وتميؤ الإيثيلين في محلول حامض الكلور وباستخدام كلوريد الثاليوم عند درجة حرارة ٦٠ - ٢٥٠°م.

$$2CH_2 = CH_2 + 2H_2O$$
$$+ O_2 \longrightarrow 2\underset{OH}{CH_2} - \underset{OH}{CH_2}$$

● طرق أخرى

يمكن إنتاج جليكول الإيثيلين كذلك من غاز الاصطناع باستخدام معقد الروديوم كمحفز، وعند درجة حرارة ٢٣٠°م ، أو من تفاعل الفورمالدهيد مع أول أكسيد الكربون والماء عند درجة حرارة ١٥٠ - ٢٢٠°م وضغط ٧٠٠ ضغط جوي وحامض الكبريت أو ثلاثي فلوريد البورن



● شكل (١) مخطط إنتاج جليكول الإيثيلين بطريقة التميؤ .

كمحفِّز ليتكون حامض الجليكوليك ، وبعد أسترة الحامض بالميثانول يتم هدرجة المنتج إلى جليكول الإيثيلين في الطور الغازي باستخدام محفز من كروميت النحاس عند درجات حرارة ٢٠٠°م ـ ٢٥٠°م وضغط يتراوح من ٢٠ ـ ٤٠ ضغط جوي مع كمية زائدة من الهيدروجين .

بولي إيثيلين جليكول

يتم إنتاج بولي إيثيلين جليكول (Pol-yethylene Glycol) بتفاعل أكسيد الإيثيلين ، وجليكول الإيثيلين ، أو ثنائي جليكول الإيثيلين حيث تكون درجة حرارة التفاعل ١٢٠ ـ ١٥٠°م ، والضغط ٣ ضغط جوي بوجود محفِّز من مركبات العناصر القلوية مثل هيدروكسيد الصوديو م .

تستخدم بوليمرات بولي إيثيلين جليكول كمثبتات ، وفي صناعة الكريمات ، ومستحضرات التجميل، والمنظفات ، وصناعة الأدوية .

الأمينات الإيثيلية

الأمينات الإيثيلية (Ethanol Amines) تنقسم إلى الأحادية (Mono Ethanol Amine - MEA) ، والثنائية (Di Ethanol Amine - DEA) ،والثلاثيه (Tri Ethanol Amine - TEA) .

من صفات الأمينات الإيثيلية الأحادية والثلاثية أنها سوائل لزجة ،عديمة اللون ، ذات رائحة تشبه الأمونيا ، ماصة للرطوبة ، وثاني أكسيد الكربون ، وتمتزج بالماء والإيثانول ، أما أمين الإيثيلين الثنائي فقد يكون في حالة لزجة ، أو متبلورا.

بدأ إنتاج الأمينات الإيثيلية ـ في السابق ـ من إيثيلين الكلورهيدرين والأمونيا ، وحديثاً يتم تصنيعها من أكسيد الإيثيلين بالتفاعل مع مخلوط الأمونيا (٢٥ ـ ٥٠٪) ، وعند درجة حرارة ٣٠ ـ ٤٠°م ، وضغط جوي واحد تقريباً بنسبة جزء واحد من الإيثيلين إلى عشرة أجزاء من الأمونيا حيث يكون المنتج عبارة عن خليط من الأمينات الثلاثة بنسب ٧٥٪ ، ٢١٪ ، ٤٪ للأمين الأحادي ، الثنائي، والثلاثي على التوالي.

$$\overset{O}{H_2C - CH_2} + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{MEA}}{\overset{OH \quad NH_2}{CH_2 - CH_2}}$$

$$\overset{O}{H_2C - CH_2} + NH_3 + \overset{OH \quad NH_2}{CH_2 - CH_2} \longrightarrow \underset{\text{DEA}}{(HOCH_2CH_2)_2NH}$$

$$\overset{O}{H_2C - CH_2} + (HOCH_2CH_2)_2NH \longrightarrow \underset{\text{TEA}}{(HOCH_2CH_2)_3}$$

تتم زيادة إنتاج كل من الأمين الثنائي ، والثلاثي ، بازدياد نسبة أكسيد الإيثيلين إلى الأمونيا، وارتفاع درجة الحرارة ، والضغط.

تستخدم الأمينات الإيثيلية بكثرة كمركبات وسيطة لإنتاج المنظفات ، وخيوط الغزل ، ولإنتاج أمين الإيثيلين ، وكمثبطات للتآكل ، كما تستخدم في معالجة البترول ، والغاز ، ودباغة الجلود ، وإزالة الدهانات .

الأسيتالدهيد

الأسيتالدهيد (Acetaldehyde) سائل عديم اللون ، ذو رائحة نفاذة ، قابل للاشتعال يذوب في الماء ، ومعظم المذيبات العضوية .

أنتج الأسيتالدهيد بإزالة الهيدروجين من الإيثانول باستخدام النحاس ، كمحفز عند درجة حرارة ٢٢٥°م ، وكذلك بتميؤ الأسيتلين ، أصبح معظم إنتاج الأسيتالدهيد يتم بعملية ووكرجيمي (Wacker Chemie Process) ، وذلك بأكسدة الإيثيلين بإستخدام محلول كلوريد البلاديوم ، وكلوريد النحاس كمحفِّزات ، وتتم عملية الأكسدة إما على خطوة واحدة ، وإما على خطوتين وذلك كما يلي :-

* **الخطوة الواحدة** :- وتتم بإمرار مزيج الإيثيلين والأكسجين (ويستخدم عادة زيادة من الإيثيلين لمنع حدوث انفجارات) في محلول المحفِّز عند درجة حرارة ١٣٠°م، وضغط ٤٥ ضغط جوي ، ومن ثم يسترجع الأسيتالدهيد الناتج من المحلول المائي بواسطة التقطير، ويعاد تدوير الفائض من الإيثيلين، شكل (٢) .

* **الخطوتين** :- وتتم بأكسدة الإيثيلين بواسطة محاليل كلوريد البلاديوم ،والنحاس التي تجري في مفاعل واحد ، أما محاليل أملاح الفلزات المختزلة فتتم أكسدتها في مفاعل آخر، وتتم عملية الأكسدة عند درجة حرارة ١٣٠°م ، وضغط ١٢٠ ضغط جوي ، ومن ثم يقطر الأسيتالدهيد ، وتعاد أكسدة محلول الكلوريد المختزل بالهواء.

تبدو عملية الخطوة الواحدة مشجعة اقتصادياً لكونها لا تحتاج إلا لمفاعل واحد، بينما الأخرى تحتاج لمفاعلين ، بيد أن هناك عوامل أخرى يفضل فيها عملية الخطوتين منها: تكلور الأكسجين في العملية ذات الخطوة الواحدة مما يستدعي وجود مصنع أكسجين ، وبالمقارنة بين العملتين يتضح أن هناك تقاربا في التكاليف.

● تطبيقات الأسيتالدهيد

الأسيتالدهيد فعال جداً ، ويستخدم كلقيم لإنتاج كثير من المركبات البتروكيميائية مثل : حامض الخل ،وهكسيل إيثيل الكحول ، والبوتانول، وبولي خلات الفينيل ، والكلورال، والبولي أسيتالدهيد والبارا الدهيد ، وبلا ماء حامض الخل .

خلات الفينيل

خلات الفينيل (Vinyl Acetates) سوائل متطايرة ، عديمة اللون ،قابلة للاشتعال ، تذوب في العضوية مثل الكحولات ، والكيتونات ، والإسترات ، ويتبلمر إلى بولي خلات الفينيل .

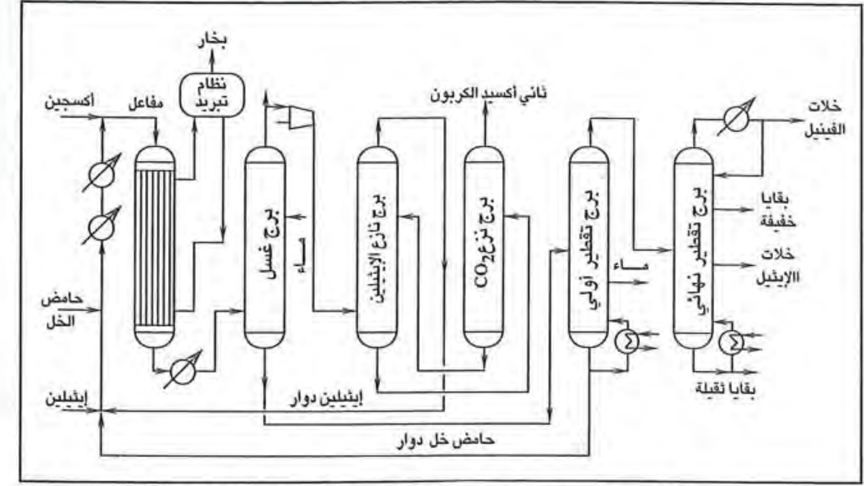
تم تصنيع خلات الفينيل سابقاً بواسطة تفاعل الأستيلين مع

● شكل (٢) مخطط إنتاج الأسيتالدهيد بالخطوة الواحدة .

حامض الخل بوجود محفز خلات الزئبق على الفحم عند درجة حرارة ٢٠٠ْم ، معادلة التفاعل (٣)

أما الطريقة الحديثة لإنتاج خلات الفينيل فتتم بالأكسدة الحفزية للإيثيلين ، وحامض الخل في الطور السائل ، أو الغازي،

تستخدم خلات الفينيل لتصنيع البوليمرات ، والبوليميرات التساهمية مثل بولي خلات الفينيل، ولتصنيع بولي فينيل الكحول ، والأصباغ ، والموا د اللاصقة والألياف .



● شكل (٣) مخطط إنتاج خلات الفينيل بالأكسدة في الطور الغازي.

وتعد عملية الأكسدة في الطور السائل مشابهة لعملية إنتاج الأسيتالدهيد من الإيثيلين سالفة الذكر ، وهي ليست مفضلة بسبب وجود بعض المشكلات كالتآكل وتكوّن مركبات جانبية ، وعليه تعد عملية الأكسدة في الطور الغازي ، شكل (٣) هي الأفضل ، والمستخدمة حالياً ، وهي تكون عند درجة حرارة ١٨٠ ـ ٢٠٠ْ م ، وضغط ٥ ـ ٩ ضغط جوي بوجود البلاديوم المحمل على الألومينا ، أو خلات البوتاسيوم كمحفز ، معادلة التفاعل (٤) .

الإيثانـــــول

الإيثانول (Ethanol) سائل عديم اللون ، قابل للإشتعال ، ومتطاير يمتزج بالماء ، والإيثر ، والبنزين ، والأسيتون وكثير من المركبات العضوية ، وقد بدأ تصنيع الإيثانول بواسطة التخمر (Fermintation) للسكريات حيث كان معظم إنتاجه يتم بهذه الطريقة ، أما الآن فإن إنتاجه يتم إما بالتميؤ غير المباشر(Indirect Hydration) وإما بالتميؤ المباشر (Direct Hydration) .

* **التميؤ غير المباشر** :- ويتم في البداية بإمرار الإيثيلين على حامض الكبريت المركز كمحفز لتكوين مخلوط من كبريتات الهيدروجين والإيثيلين ، وثنائي إيثيل الكبريتات عند درجة حرارة ٦٠ ـ ٩٠ْم ، وضغط ٢٠ ـ ٣٥ ضغط جوي ، معادلة التفاعل (٥) .

بعد ذلك يتم تحلل الكبريتات الناتجة حيث ينتج الإيثانول ، وحامض الكبريت الذي يعاد استخدامه مرة أخرى بعد تركيزه ، معادلة التفاعل (٦).

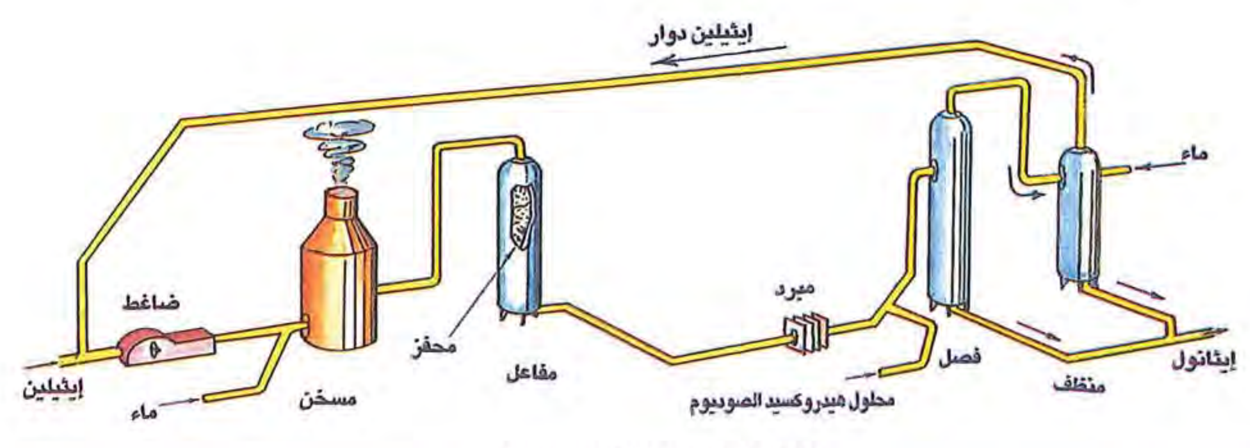
تؤدي هذه العملية إلى إنتاج مركبات جانبية مثل ثنائي إيثيل الإيثر ، ومن عيوبها أنها تتم بخطوتين ، وأنها تسبب تآكلا لوجود حامض الكبريت المركز فيها ، هذا غير أنها تكلف طاقة كبيرة.

* **التميؤ المباشر** : وقد حلت طريقته محل العملية السابقة ، وفيها يتم ضغط الإيثيلين إلى ضغط ٦٠ ـ ٨٠ ضغط جوي ، ثم يخلط بالماء ، ويسخن إلى درجة حرارة ٣٢٥ْم ، ومن ثم يضخ المزيج في الحالة الغازية للمفاعل الذي يحتوي حامض الفسفور المحمل على السيلكا كمحفز ، وبعد ذلك يدوّر الإيثيلين غير المتفاعل لاستخدامه ، شكل (٤) .

$$CH_2 = CH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2OH$$

● تطبيقات الإيثانول

يستخدم الإيثانول كمذيب في كثير من التفاعلات ، وكذلك لكثير من المواد كالأدوية ، والمنظفات ، والعطور ، والدهانات ، وكمركب وسطي لتصنيع الإسترات ، وجليكول الإيثر ، وحامض الخل ، والأسيتالدهيد ، وإيثيل الكلوريد ، والبوتانول ، والكلورال .



● شكل (٤) إنتاج الإيثانول بالتميؤ المباشر .

بوليمرات من الإيثيلين

د. جمال خالد الرفاعي



كانت الاستخدامات الكيميائية للإيثيلين قبل الحرب العالمية الثانية تنحصر في غالبيتها على تحويله إلى الإيثيلين جليكول ، أو الكحول الإيثيلي ، وبعد الحرب بدأ الطلب يتزايد على الستايرين ، والبولي إيثيلين التي تعتمد في تحضيرها على الإيثيلين مما حث الشركات الصناعية على زيادة إنتاجه حتى أصبح حالياً المادة البتروكيميائية الأكثر إنتاجاً على مستوى العالم .

ساعد إنتاج الإيثيلين بكثرة ، ـ من مواد خام متوفرة مثل : الغاز المرافق والنفثا ، وبكلفة منخفضة ـ على توسيع مجال استخدامه، ومن أكثر استخدامات الإيثيلين إنتاج البولي إيثيلين ، وكلوريد الفينيل ، وبولي كلوريد الفينيل .

البولي إيثيلين

ينتج البولي إيثيلين (Poly Ethylene) عن بلمرة الإيثيلين بطرق متنوعة ، ويختلف البوليمر الناتج في كل طريقة عن غيره باختلاف الشروط التطبيقية المتبعة (درجة الحرارة ، والضغط) وتنقسم لدائن البولي إيثيلين إلى ثلاثة أنواع ـ تبعاً لكثافتها، وبنيتها الجزيئية ـ إلى البولي إيثيلين عالي الكثافة (High Density Poly Ethylene - HDPE ، البولي إيثيلين منخفض الكثافة ، (Low Density Poly Ethylene - LDPE) البولي إيثيلين منخفض الكثافة الخطي . (Linear Low Density Poly Ethylene- LLDPE)

ويبين الجدول (١) الطاقات الإنتاجية العالمية للبولي إيثيلين حسب إحصائية عام ١٩٩٠م

● خواص البولي إيثيلين

يبين الشكل (١) رسماً تخطيطياً للتراكيب الجزيئية لأنماط البولي إيثيلين الثلاثة ، ويلاحظ أن النمط (LDPE) يتميز ببنية سلسلية متفرعة عشوائياً ، وله فروع قصيرة غير متكافئة في الطول ، أما النمط(LLDPE) فإن فروعه القصيرة متكافئة ، ولكنها موزعة على السلسلة بصورة عشوائية ، ولايحتوي النمط (HDPE) على فروع، مع أنه من الممكن إدخال عدد قليل منها بصورة متعمدة للحصول على خصائص معينة في المنتج .

تتميز مواد البولي إيثيلين بخصائص ممتازة . فالبولي إيثيلين منخفض الكثافة (LDPE) يمتاز بمرونة عالية وصفاء جيد . أما البولي إيثيلين مرتفع الكثافة (HDPE) فيتميّز بمتانته المرتفعة وبقلة قابليته للتشوه وانخفاض نفاذيته للغازات . ويتميز البولي إيثيلين الخطي منخفض الكثافة (LLDPE) بمعظم مزايا الصنفين السابقين حيث يتمتع بالقوة والمرونة والصفاء وبعزل كهربائي جيد وبثباته عند درجات الحرارة المرتفعة والمنخفضة . وبصورة عامة كلما ازدادت كثافة البولي إيثيلين تزداد درجة تبلره ، وصلابته ، ودرجة حرارة تليّنه . بينما تتراجع قدرته على الاستطالة ، وقوة التصادم .

● صناعة البولي إيثيلين

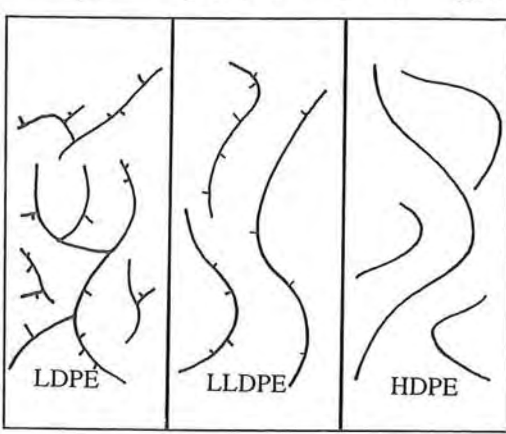
تتصف العمليات الصناعية لإنتاج البولي إيثيلين بأن لها مجالاً واسعاً من درجات الحرارة والضغط حسب النوع المطلوب إنتاجه ، ويتميز تفاعل بلمرة الإيثيلين بكونه ناشراً للحرارة .

$$n\,CH_2 = CH_2 \longrightarrow (-CH_2-CH_2-)_n$$

$$\Delta H = -22\ Kcal$$

ينجم عن تجاوز درجة الحرارة في المفاعل لدرجة ٣٠٥م° تفاعلات انفجارية نتيجة لتفكك الإيثيلين ، لذلك يعد نزع حرارة تفاعل البلمرة أمراً بالغ الأهمية في عمليات بلمرة الإيثيلين الصناعية.

تنقسم صناعة البولي إيثيلين إلى نوعين تبعاً لآلية تفاعل البلمرة وذلك كما يلي :ـ



● شكل (١) التركيب الجزيئي لانماط البولي إيثيلين .

※ **بلمرة بآلية جذرية :** وتتم تحت ضغط مرتفع مع وجود مواد مبادرة قادرة على التفكك ، وإعطاء الجذور الحرة (Free Radicals) ضمن شروط العملية الصناعية ، مثل الأكسجين (O_2) ، وفوق الأكاسيد (O-O-R) ، وتتم آلية تشكل البولي إيثيلين من خلال المراحل التالية :

ـ **المبادرة** : وفيها تتفكك المادة المبادرة معطية الجذور الحرة ($\dot{X}$) المسؤولة عن مبادرة عملية بلمرة الايثيلين وظهور جذور جديدة ($\dot{R}$) وذلك كما يلي :

$$\dot{X} + CH_2 = CH_2 \longrightarrow XCH_2\,CH_2 \quad (\dot{R})$$

ـ **الانتشار**: وفيها يتم استهلاك الإيثيلين الموجود من خلال تفاعله مع الجذور الحرة ($\dot{R}$) الموجودة في الوسط .

$$\dot{R} + CH2 = CH2 \longrightarrow R\,CH_2CH_2$$

ـ **الانتهاء** : ويتم بطريقتين ، وذلك كما يلي :ـ

$$2\,R\,CH_2\,CH_2 \longrightarrow \begin{cases} RCH_2CH_2CH_2CH_2R \\ R\,CH = CH_2 + RCH_2\,CH_3 \end{cases}$$

ـ **الانتقال** : ويحدث على عدة وجوه منها:ـ

(أ) قيام السلسلة النامية الفعَّالة بتجريد أحد المونميرات من أحد هيدروجيناته ، عند درجات حرارة مرتفعة .

$$RCH_2CH_2 + CH_2 = CH_2 \longrightarrow \begin{cases} R\,CH_2 = CH_3 + CH_2{=}\dot{CH} \\ RCH = CH_2 + CH_3\,\dot{CH}_2 \end{cases}$$

(ب) قيام السلسلة النامية الفعالة بتجريد أحدى السلاسل الموجودة في الوسط من أحد هيدروجيناتها.

$$\dot{R} + \text{VVVVVVV} \longrightarrow RH + \text{VVV}\dot{\text{V}}\text{VVV}$$

$$\text{VVV}\dot{\text{V}}\text{VVV} + nCH_2{=}CH_2 \longrightarrow \text{VVVVVVV (branched)}$$

(تفاعل تفرع)

وتتمتع تفاعلات تجريد الهيدروجين من السلاسل بطاقات تنشيط أعلى من تلك الخاصة بتفاعلات البلمرة ، لذلك تزداد أهمية تفاعلات انتقال السلسلة بازدياد درجة الحرارة ، وهي المسؤولة عن تفرع (LDPE) .

※ **بلمرة بآلية أيونية :** وتتم بوجود محفِّز ، إما من نوع زيجلر (Ziegler) الذي يتكون من معقد من أكيل الألومينوم مع هاليد معدن انتقالي مثل($Al(C_2H_5)_3/TiCl_4$) ، أومن السيليكا المشبعة بكمية من أكسيد الكروم ، أو أكسيد الموليبدنوم .

● طرق صناعة البولي إيثيلين

تتم صناعة البولي إيثيلين بعدة طرق من أهمها مايلي:ـ

١ ـ البلمرة تحت الضغط المرتفع

وتتم تحت ضغوط تتراوح بين ١٠٠٠ ـ ٣٥٠٠ ضغط جوي ، ودرجات حرارة ١٥٠ ـ ٣٠٠م° بآلية جذرية .

تتطلب هذه العمليات إيثيلين بدرجة نقاوة عالية تزيد عن ٩٩,٩٪ ، وتتوقف درجة تحول (Conversion) المونومير إلى البوليمر على فعالية عملية نزع الحرارة المنتشرة. وتمكِّن الشروط التفاعلية المذكورة البولي إيثيلين الناتج من الذوبان في الإيثيلين ، كما تؤدي إلى زيادة سرعة البلمرة بشكل كبير ، الأمر الذي يساعد على الاستفادة القصوى من الضغط المرتفع ذي الكلفة العالية ، وينتج البولي إيثيلين ـ في هذه العملية ، شكل (٢) ـ باستخدام أحد مفاعلين هما : مفاعل أوتوكلاف بخلاط ، أو مفاعل أنبوبي مستمر الجريان .

تبدأ عملية البلمرة ، بضغط الإيثيلين ليكون في الحالة السائلة على مرحلتين قبل دخوله المفاعل ، ومن ثم يدخل مع المبادر من عدة فتحات موزعة على امتداد المفاعل . ويتكون الوسط التفاعلي من طور واحد ، أو طورين اعتماداً على الشروط المتبعة في الضغط ، ودرجة الحرارة وعلى تركيز البوليمر ووزنه الجزيئي ، ويتم تثبيت درجات حرارة التفاعل من خلال التحكم في سرعة المضخات المغذية بالمبادرات داخل كل منطقة على حدة.

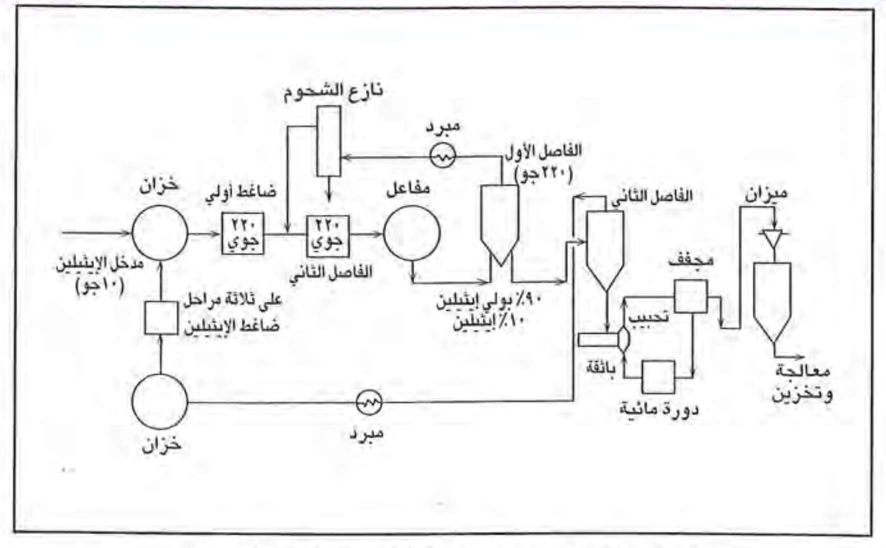
يتم فصل الإيثيلين عن البولي إيثيلين عند مخرج المفاعل بإفلات (تنفيس) الضغط في فاصلين على التسلسل ، ثم يمرر البوليمر المصهور إلى الباثقة (Extruder) المشكِّلة للكريات حيث يحول إلى كريات باستخدام الماء ، وتجفف الحبيبات عندئذ ، وتنقل لتعبئتها وتخزينها .

تصلح طرق الضغط المرتفع السابقة في عمليات البلمرة التساهمية لمونوميرات معينة مثل أسيتات الفينيل أو الإسترات الأكريلية ، وتفضِّل ـ بصورة عامة ـ طريقة الأوتوكلاف بسبب وضوح شروطها التطبيقية ، ولقدرتها على إعطاء درجة تحول جيدة عند درجة حرارة منخفضة.

٢ ـ طريقة المعلق : وتعتمد على تشكل

النوع	الإنتاج (ألف طن / عام)					
	أمريكا الشمالية	غرب أوربا	شرق أوربا	اليابان	باقي العالم	الجملة
منخفض الكثافة	٣٩٥٧	٥٣٦٣	٢٠٣٤	١٣٨٨	٢٨٥٦	١٥٥٩٨
منخفض الكثافة الخطي	٣٧٤٦	١٢٧٨	٠٠٠٥	٤٦٧	١٢٥٨	٦٧٥٤
عالي الكثافة	٣٤٢٥	٢٦٩٣	١١٦٨	١٠٢٥	٣١١٩	١١٤٣٠
الجملة	١١١٢٨	٩٣٣٤	٣٢٠٧	٢٨٨٠	٧٤٣٣	٣٣٧٨٢

● جدول (١) إنتاج البولي إيثلين (ألف طن) في العالم لعام ١٩٩٠م .



● شكل (٢) مخطط صناعة البولي إيثيلين تحت ضغط مرتفع.

البـولي إيثيلين ، وبقـائه معلقـاً في محلـول هيدروكربـوني ضمن شروط العملية ، حيث إن معظم محفـزات زيجلر تعطي مـردودها الأعظم تحت ضغط معين ، وعنـد درجـات الحرارة التي يكون عندها البولي إيثيلين غير قـابل للذوبـان ، وتستخـدم هـذه الطريقـة بشكل واسع لإنتـاج الـ (HDPE) ، ويتم إنجاز هذه العملية بطريقتين :

ـ طريقة الأوتـوكلاف: ومـن أشكالهـا : طـريقة شركـة هـوكسـت (Hoechst) ، شـكل (٣) ، ويتراوح الضغط المستخدم في هـذه العملية بين (٥ــ١٠ضغط جـوي) مما يسـاعد على استخدام مفـاعلات عـالية السعة (١٠٠م٣) ، وتتراوح درجـة الحرارة المستخـدمـة في هـذه العمليـة بين (٨٠ ـ ٩٠°م) ، ويستخدم فيها الهكسـان كمذيب. يجري تعليـق المواد المحفـزة مع ألكيـل الألـومينـوم ، والهكسـان في وعـاء المزيج المحفز قبل دخـولها المفاعل ، ثم تـدخل إليه مع الإيثيلين بسرعة محددة لضبـط التفاعل.

ــ طـريقـة المفـاعل الملتف: وهي طـريقـة مطـورة بوسـاطـة شركة فيليبس ويكـون المفاعل فيها مضاعـف الالتفاف ومكونا من أنبوب بقطـر داخلي واسع لتجنب الرواسب التي كانت تشكل صعوبـات في الأوتوكلاف المزود بخلاط.

يجبر المزيج التفـاعلي على المرور في الأنبوب بسرعـة منتظمة (٥ــ١٠م/ثا) عند درجـة حـرارة ١٠٠°م ، وضغط ٣٠ ــ ٤٠ ضغط جوي ، وبوجـود محفز فيليبس الذي يعتمد في تكوينه على الكـروم ، والآيزوبوتان كمذيب .

٣ـ طريقة الطور الغازي : وتتم في مفاعل يحتوي على طبقـة مميعة (Fluidized bed) من دقـائق البوليمر النـامية التـي تستخدم كعـامل تحريك في المفـاعل . يـدخل الإيثيلين الغـازي ، والمونــومير المشترك(البـوتن أو الهكسان) والمادة المحفِّـزة إلى المفاعـل الذي تتراوح درجـة حرارتـه بـين ٨٠ ـ ١٠٠°م ، وضغطه من ٧ ـ ٢٠ ضغـط جوي ، تحتوي المادة المحفـزة في تـركيبها على الكـروم ، وتحمل على حبيبات من السيليكـا ، وكلوريد المغنسيوم ، وتمتاز هذه الطـريقة بانخفاض تكـاليف التشغيل التي تتطلبها ، وبقـدرتها علـى إنتـــاج الـ (LLDPE) أو (HDPE) حسب الطلـب .

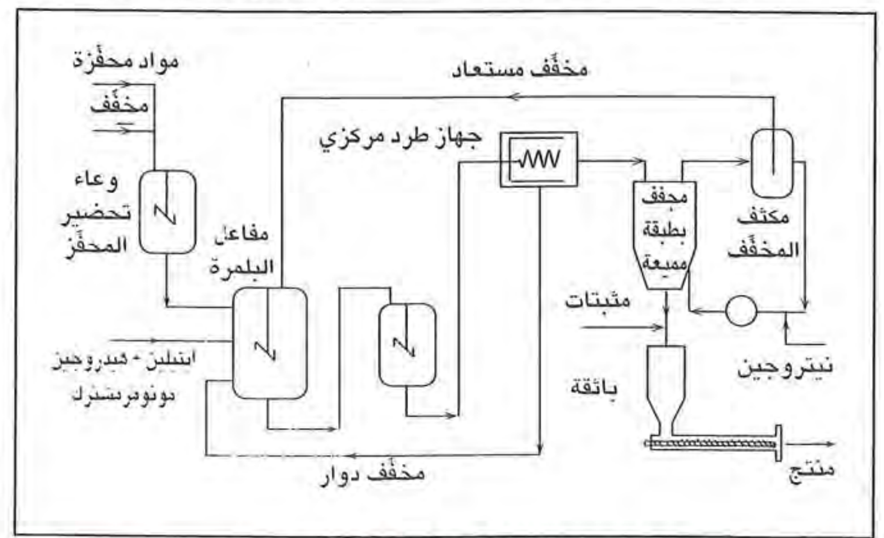
٤ـ طريقة المحلول : وتم تطويرها من قبل شركـات عديـدة ، وهي تتميز بقـدرتها على التعـامل مع مجال واسـع من المونـوميرات التساهميـة ، والكثافات النـاتجة . تستخدم هـذه الطريقـة لصنـاعـة أحد نـوعي البولي إيثيلين (عالي الكثـافة ، أومنخفض الكثـافة الخطي) عن طريق تحويلها حسب الطلب .

يستغـرق التفـاعل في هــذه الطـريقـة دقيقتـين ، وفيهـا يذاب الإيثيلــين في مذيب مثل حلقي الهكســان ، ويضخ إلى المفــاعل تحــت ضــغــط ١٠٠ضــغــط جـــوي . و درجـــة حـــرارة بين ٢٠٠ ـ ٣٠٠°م ، وبوجود مادة محفِّـزة عبارة عن مزيج من $VOCl_3$، و $TiCl_4$ المنشط بالكيل الألومينوم .

● استخدامات البولي إيثيلين

يستخـدم البــولي إيثيلين في صنـاعــة منتجـات عـديـدة ، ويـوضح جـدول (٢) الكميات المستهلكة منه تبعاً لطريقة تصنيعه النهـائيـة في بعض الــدول ، ومن أهم تلك الاستخدامات ما يلي :ــ

※ **الـرقــائق (Films) :** ويستخـدم فيهــا بصــورة واسعـة الــ (LDPE) مع الــ (LLDPE) ، وذلك بفضـل ملمســه اللين ، وشفافيته وقـدرته على أخذ شكل المادة التي يحتويها ، وتـوجد رقـائق مصنعة مـن الـ (HDPE) ، لكنهــا أقل تقبــلاً من النــاس ،



● شكل (٣) مخطط خطوات البلمرة بطريقة هوكست.

نوع المنتج	النسبة المئوية (٪)	
	عالي الكثافة	منخفض الكثافة
رقائق	١٩	٦٨
قولبة بالنفخ	٣١	٢
قولبة بالحقن	٢٥	٧
تكسية بالبثق	—	٩
أنابيب	١٠	٢
عزل الكابلات والأسلاك	١	٥
أخرى	٥	١٣

● جدول (٢) نسبة إستهلاك البولي إيثلين حسب نوع المنتج (أوربا الغربية ، أمريكا ، اليابان) .

وتستخدم رقائق البولي إيثيلين في مجال التعبئة ، والتغليف ، وفي الأكياس عالية التحمل .

* **التكسية بالبثق** (Extrusion Coating) : ويستخدم فيها الـ (LDPE) لطلاء الورق المقوى ، والورق العادي ، والألومينوم للحصول على الورق المقوى المستخدم في تعبئة الحليب .

* **القولبة بالنفخ** (Blow Molding) : ويعد فيها الـ (HDPE) المادة المفضلة حيث تصنع منها الأوعية (القوارير) الخاصة بالسوائل بسبب مقاومتها للكسر ، وتأتي معظم استخدامات منتجات هذه العملية في مجال الأدوات المنزلية المقاومة للمواد القاصرة ، وللمواد المنظفة ، وللحليب ، وتستخدم أيضاً في الحاويات الصناعية ، وصهاريج الجازولين.

* **القولبة بالحقن** (Injection Molding) : ويمكن استخدام كلا الصنفين (LDPE)، و(HDPE) تبعاً لمرونة السلعة المطلوبة ، ويتم في هذه العملية صناعة السدادات ، وأغطية الصناديق ، والأجهزة المنزلية ، والألعاب ، والحاويات الصناعية.

* **الأنابيب** (Pipes) : ولا تعتمد كثيراً على البولي إيثيلين بسبب الكفاءة العالية التي يتطلبها هذا النوع من الاستخدام ، ولكن يمكن استخدام البولي إيثيلين في صناعة أنابيب شبكات توزيع الغاز الطبيعي ، وشبكات المياه .

* **عوازل الأسلاك والكابلات** (Wire and Cable Insulation) : وفيها يستخدم البولي إيثيلين منخفض الكثافة ، وقد حلت بوليمرات الارتباط المتصالب (Cross-Linking) مؤخراً مكان الـ (LDPE) من أجل كابلات التيار شديد الارتفاع .

* **البوليمرات التساهمية للإيثيلين** (Ethylene Copolymers) : ويستفاد منها في إنتاج رقائق أكثر مرونة ، وتستخدم في مجال الخلائط ، كخلطها مع الشمع المستخدم في طلاء الورق ، أو مع الحُمَّر (البيتومين) المستخدم في رصف الشوارع.

كلوريد الفينيل

يعد كلوريد الفينيل (Vinyl Chloride) من أهم المركبات الكيميائية الشائعة في العالم ، وتأتي أهميته من اتساع مجالات استخدام بولي كلوريد الفينيل (PVC) الناتج عند بلمرته.

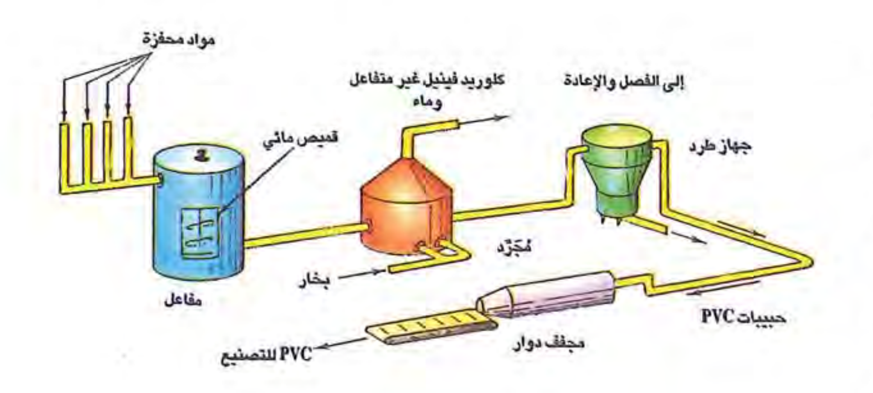
استطاع **كلات** (Klatte) الحصول على كلوريد الفينيل عام ١٩١٢م من إضافة كلور الهيدروجين للأستيلين باستخدام المحفزات ، وقد استمرت هذه الطريقة ٣٠ عاماً قبل بدء الدخول التدريجي للإيثيلين كبديل للأستيلين ذي الكلفة المرتفعة ، ويعتمد حالياً مايزيد عن ٩٠٪ من إنتاج العالم الغربي لكلوريد الفينيل على الإيثيلين .

● إنتاج كلوريد الفينيل

يتم إنتاج كلوريد الفينيل بعملية الأوكسي كلورة (Oxychlorination) ، ويعتمد حالياً مايزيد عن ٩٠٪ من كلوريد الإيثيلين المنتج صناعياً على هذه الطريقة ، شكل (٤) ، وتتم هذه العملية على ثلاث مراحل هي :

* **الكلورة:** وتجرى في مفاعل الطبقة الثابتة (Fixed bed reactor) بتفاعل الإيثيلين مع الكلور بصورة مباشرة في الطور الغازي بوجود مادة محفزة من كلوريد الحديد عند درجة حرارة (٤٠ ـ ٥٠°م) ، وبعد فصل المنتجات الثانوية القليلة الناتجة يتم إنتاج ثنائي كلوريد الإيثيلين بنقاوة ٩٦ ـ ٩٨٪ ، حيث ينقى ثم يؤخذ إلى وحدة التكسير الحراري.

* **التكسير** : ويتم بملء الأنابيب الموجودة في أفران التكسير الحراري بحبيبات من الفحم المشبع بكلوريد الحديد ، ويمرر عبرها ثنائي كلوريد الإيثيلين عند درجة حرارة (٤٨٠ ـ ٥٠٠°م) ، وضغط ١٠ ـ ٤٠ ضغط جوي ، لزمن يتراوح بين ١٠ـ٢٠ ثانية . ويحافظ على درجة تحول ثنائي كلوريد الإيثيلين ضمن المجال ٥٠ ـ ٦٠٪ للسيطرة على التفاعلات الجانبيه ، ويمكن الحصول ضمن هذه الشروط على مردود مقداره ٩٥ـ٩٩٪ . ويتم تبريد التيار الغازي الخارج من الأفران مباشرة باستخدام ثنائي كلوريد الإيثيلين السائل لكبح تفاعلات التكسير ، ثم يجزأ التيار الغازي المبرد إلى مكوناته الغازية ، وهي :



● شكل (٤) مخطط إنتاج كلوريد الفينيل بالاكسي كلورة.

كلــور الهيـــدروجين الـــذي يؤخذ لعملية الأوكسي كلـورة ، وثنائي كلـوريـد الإيثيلين الذي يخضع لعملية تنقيـة ثم يعاد إلى أفران التكسير ، وكلـوريد الإيثيلين الـذي يُقطـر ، ويرسل للتخزين .

* **الأوكسي كلـورة** : وتتم في مفـــاعل معبأ بمادة كلـوريـد النحاس المحفـزة ، ويـزود بـــالإيثيلين ، وكلـــــور الهيـــدروجين ، والأكسجين (هـــواء) تحت درجـة حـــرارة (٢١٥-٢٢٥°م) ، فيتشكـل ثنائي كلـوريد الإيثيلين مع الماء ، ثم يـؤخـذ التيـار النـاتج لبرج التنقيـة حيث يفصل الماء بـــالتبريـد ، ويجفف ثنائي كلـوريد الإيثيلين بمعـالجته بهيدروكسيد الصوديوم الصلبة (NaOH) .

يحفظ كلـوريد الإيثيلين في أوعيـة تحت الضغط المرتفع في حالته السـائلة ، ويضاف لـه قليل من الفينـول كمادة مثبطة مـانعـة (Inhibitor) للبلمرة قبل تخزينه .

● استخدامات كلوريد الفينيل

يستخدم حوالي ٩٥٪ من الإنتاج العالمي لكلـوريـد الفينيل في إنتـاج بـولي كلـوريـد الفينيل (PVC) ، ويستخدم ماتبقى في إنتاج المذيبات الكلـورية المتنـوعة مثل ١ ، ١ ، ١ - ثلاثي كلور الإيثان .

بولي كلوريد الفينيل

يحتفظ هذا النوع من البوليمرات بمكان مرموق بين كافة البـوليمرات المنتجة في هذه الأيام ، ويتصدر - من حيث الأهمية - جميع راتنجـات الفينيل ، ومنهـــا بـولي أسيتـات الفينيل(PVAC) ، وبـــولي فينيل الكحـــول (PVA) ، ... إلخ . ويتم تحضيره - بالاعتماد على مونـومير كلوريـد الفينيل — على النحو التالي :

$$nCH_2 = \underset{\underset{Cl}{|}}{CH} \longrightarrow \left[CH_2 - \underset{\underset{Cl}{|}}{CH} \right]_n$$

$$n = ٧٠٠ - ١٥٠٠$$

وتتميز هـذه البوليمرات بكلفتهـا القليلة نسبياً ، وباتساع مجال تطبيقاتها.

● خصائص بولي كلوريد الفينيل

تعــد راتنجـات بـــولي كلوريد الفينيل (PVC) فــريــدة في خصـائصهـا بسبب احتـواء سـلاسلها على ذرات الكلــــور التي تضفي عليهـــا طبيعـــة قطبيـــة ، ويـــؤدي الـــوضع العشـوائي لـــذرات الكلـور في السلسلـة إلى الحد من درجـــة تبلـور البـــوليمـر ، وينتـــج عـن ذلـــك خصائص ميكانيكية جيدة ، ولايستخـدم الـ (PVC) بصورتـه النقية على الإطـلاق ، لكنه يمـزج دائماً مع مضـافــات تحسن خصـــائصـــه الفيـــزيـــائيـــة ، والميكـانيكيـــة ، مثل المثبتــات الحراريــة ، المزلقات ، الملـدنات ، والمواد المالئـة ، ...إلخ . فـالمواد الملدِّنـة يمكنها أن تحول الـــ (PVC) النقي من مادة خشنـة صلبة إلى مـادة لينة شبيهة بالمطاط ، وتضاف المادة الملدِّنة عادة للـ (PVC) عندمـا يكون جاهزاً للقـولبة ، أو البثـــق ، أو التصفيـــح. وللقيام بتلدين الـ (PVC) يجب ضبط عمليـات البلمـــرة ليتم الحصـول على حبيبـات بـوليمريـة عـاليـة المساميـة . ويطلق على إضافـة مادة ملـدِّنة مثـل فثـالات ثنائـــي الأوكتيـل للـ (PVC) «عمليـــة تلـدين ميكـــانيكي » ، بينما يمكن القيام بعملية تلدين دائمـة من خلال البلمرة التسـاهميـة لمونـومير كلـوريـد الفينيل مع مونوميرات أخـرى مثل أسيتات الفينيل ، أو كلوريـد الفينيليدين ، أو الميتاكـريلات حيث يمكـن - بهـــذه الطريقـــة - تغيـــير بعـض الخصـــائص مثل : نقطـــة التلين ، والثبـات الحراري ، والمرونـــة ، ومقـــاومـة الشـــد ، والذوبانية ... إلخ.

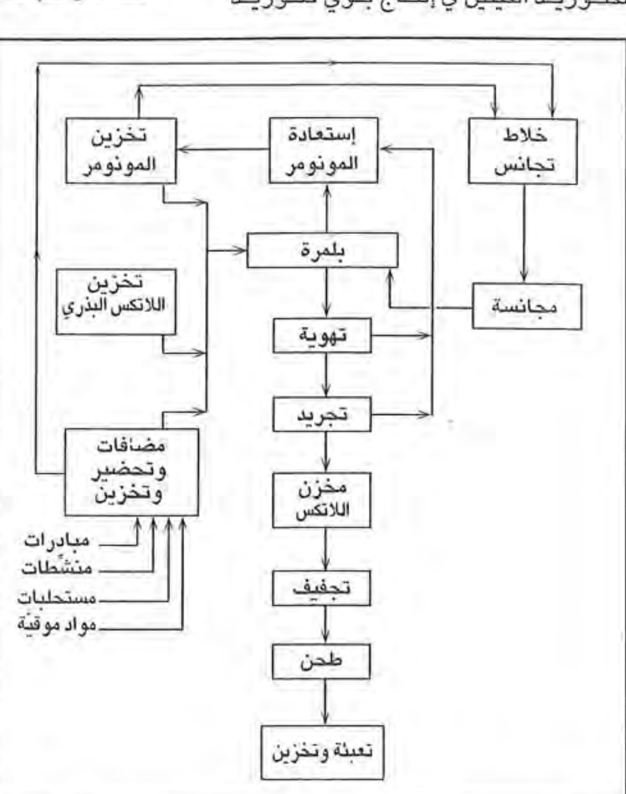
ويمكن أيضاً تغيير خصائص الـ(PVC) بإضـــافـــة بـــوليمـــرات أخـــرى مثل : أكريلونيتريل، بوتادايئين، ستايرين (ABS).

يتميز الـــ (PVC) بمقـاومة كيميـائيـة ممتـازة لكل المذيبات الكلـورية ذات الـوزن الجزيئي المنخفض ، لـــذلك يستخـــدم على نطـاق واسع في بنـاء المصانع الكيميـائيـة . وبصورة عامـة يوجد نوعـان من الـ(PVC) هما : النـوع المرن ، والنـــوع الصلب. ولكل منهما خصائصه المميزة.

● إنتاج بولي كلوريد الفينيل

ينتج بولي كلـوريد الفينيل ببلمرة كلـوريد الفينيل بثلاث طرق كما يلي :-

* **طريقة المعلق:** ويمثل المنتج بها ، شكل (٥) ، حـوالي ٨٠٪ من الإنتـاج العـالمي لبولي كلـوريـد الفينيل ، وفيها يتم بعثرة كلـوريد الفينيل السائل ، وتحويلـه إلى قطيرات صغيرة(Droplets) في مـاء خـالٍ من الأيونـات المعـدنية تحت ضغط بخـاره بوسـاطة التحريك الشـديد في أوتوكلاف مزود بقميص مكثف لنـــزع الحرارة النـاتجة عن تفاعل البلمرة . وتستخـدم في هذه العـملية



● شكل (٥) مخطط نموذجي لمصنع ال (PVC) بطريقة المُعلق

مـبادرات (Initiator) مثل مركبات فوق أكسيد ثنائي الأستيل، وعوامل تحبيب غروانية مثل مشتقات إيثر السيليلوز، ومضافات أخرى مثل : الأكسجين، ومواد واقية، وعـوامل انتقال السلسلة، ومونوميرات تساهمية، ومضادات أكسدة.

ترفع درجة حرارة المفاعل إلى ٤٥ ــ ٧٥ْم وذلك كافٍ لتفكك المبادر الجذري المستخدم، وإعطاء جذور حرة.

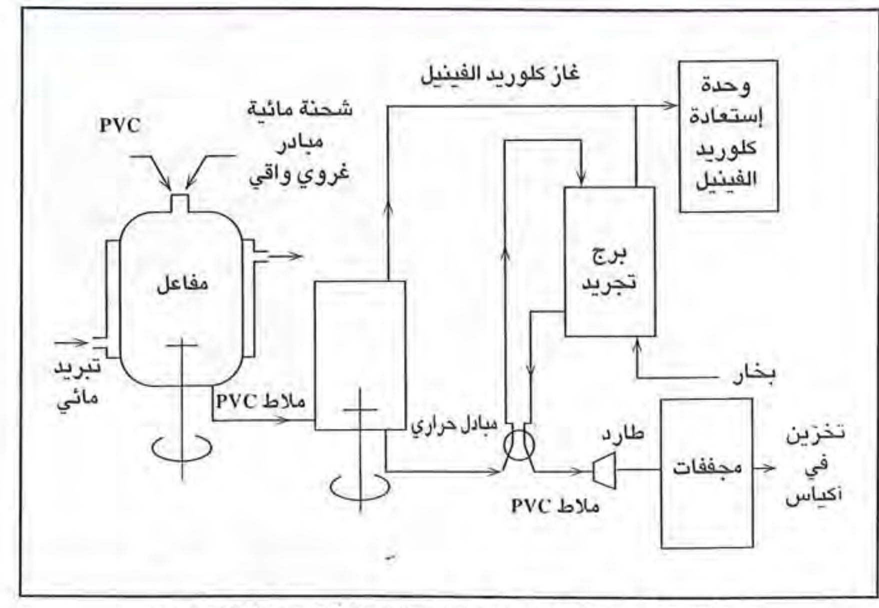
لا يذوب البوليمر الناتج في مونوميره إلا إنه ينتفخ فيه، ويتم إنهاء تفاعل البلمرة عند الوصول لدرجة تحول ٨٥٪ باستخدام مادة منهية للتفاعل، أو بسحب المونومير المتبقي.

وعند الحاجة للحصول على حبيبات مسامية قادرة على قبول نسب عالية من (PVC) اللدن تجرى عملية تحرير مفاجيء للضغط يتبخر فيه المونومير مما يؤدي إلى انتفاخ حبيبات الـ (PVC).

* **طريقة المستحلب:** ويمثل المنتج بها، شكل (٦)، حوالي ١٢٪ من الإنتاج العالمي لبولي كلوريد الفينيل، وفيها يتم بلمرة المونومير في وسط مائي حاوٍ على مادة خافضة للتوتر السطحي (مثل: أملاح الصوديوم لكبريتات الألكيل، وسلفونات الألكيل، وسلفونات ألكيل البنزين، وصابون الحامض الدهني).

ويؤدي ذلك إلى تبعثر غرواني لدقائق كروية من الـ (PVC) يتراوح قطرها بين ٠,١ ـ ٠,٣ ميكرومتر، وتجرى هذه العملية في أوتوكلاف مقاوم للضغط تحت ضغط يتراوح بين ٦,٤ ـ ١٠ ضغط جوي، ودرجة حرارة ٤٠ ــ ٦٠ْم، وتنتهي البلمرة عند تحول ٩٠٪ من المونومير.

يستخدم البوليمر الناتج بهذه الطريقة في المجالات التي يستخدم فيها على شكل مستحلب كما هو الحال في مادة الحُلالة اللّدنة (Plastisol)، المستخدمة في صناعة الجلود الصناعية. ويطلق على الحلالة اللّدنة اسم (المعاجين)، وهي عبارة عن مشتقات لمساحيق الـ (PVC) في ملدِّنات متنوعة حسب الاستخدام النهائي للمنتج.



● شكل (٦) رسم تخطيطي لمراحل صناعة الـ (PVC) بطريقة المستحلب.

* **طريقة الكتلة:** يمثل المنتج بها حوالي ٨٪ من الإنتاج العالمي لبولي كلوريد الفينيل، ويكمن الاختلاف الوحيد بين هذه الطريقة وطريقة المعلق في العملية الميكانيكية المتبعة لإنتاج البوليمر، والتي تتم على مرحلتين هما:

- **المرحلة الأولى:**ـ ويجرى فيها تفاعل البلمرة في أوتوكلاف تحت درجة حرارة ٦٢ ــ ٧٥ْم حتى يتشكل ما يسمى بذور الـ (PVC) عند تحول ١٢٪ من المونومير.

- **المرحلة الثانية:**ـ ويتم فيها نقل معلق البذور الناتج عن المرحلة الأولى إلى مفاعل آخر، ويضاف إليه زيادة من مونومير كلوريد الفينيل، ومبادر جديد، ويتم في هذه المرحلة نمو بذور الـ (PVC) حتى تصل إلى الوزن الجزيئي المرغوب.

ومع أن هذه الطريقة أقل تكلفة من طريق المعلق، إلاّ إنها أقل أهمية بسبب صعوبة نزع كل بقايا المونومير غير المتفاعل مما يؤدي إلى الحصول على مواد بقياسات غير مرغوبة

● استخدامات بولي كلوريد الفينيل

لايمكن استخدام لدائن الـ (PVC) على هيئتها النقية، لذلك لابد من استخدام تراكيب متنوعة من المضافات.

ويحتوي التركيب النموذجي على المكونات التالية: راتنج الـ (PVC)، مثبتات حرارية، مزلقات داخلية (تخفض لزوجة الصهارة)، مزلقات خارجية (تمنع التصاق صهارة الـ (PVC) بالجدران المعدنية للباثقة، وآلات الصقل، وغيرها)، مساعدات تصنيع، معدل مقاومة الصدم، مواد مالئة، صباغ، مثبتات مقاومة للأشعة فوق البنفسجية، ملدنات (للاستخدامات المرنة). ويستخدم بولي كلوريد الفينيل في الصناعات التالية:

* **مجال البناء:** صناعة إطارات النوافذ والأبواب، مزاريب المياه، الأنابيب بأنواعها المختلفة (أنابيب لنقل مياه الشرب ـ أنابيب الصرف الصحي)، عوازل الكابلات، البيوت الزراعية.

* **استخدامات منزلية:** صناعة قضبان الستائر، أسطوانات التسجيل، الأرضيات، أغطية الجدران، ستائر الحمامات، خراطيم المياه، القفازات.

* **مجال التعبئة:** صناعة القوارير، العلب الشفافة.

* **مجال طبي:** صناعة خيام الأكسجين، أكياس، وأنابيب نقل الدم.

* **مجال الألبسة:** صناعة الألبسة الجلدية، معدات السلامة، الأحذية.

* **استخدامات أخرى:** صناعة لعب الأطفال، الكرات، شبكات صيد الأسماك، الرقائق.



المنتجات البتروكيميائية من البروبلين

أ . يوسف عبد الله اليحيى

البروبلين ($CH_3CH = CH_2$) مركب هيدروكربوني ، أوليفيني ، وحيد الرابطة المضاعفة ، يأتي بعد الإيثيلين ، والبنزين من حيث أهميته في الصناعات البتروكيميائية .

ينتج البروبلين بصفة أساس كمنتج ثانوي من عمليات التكسير الحراري ، والوسيطي للبروبان ، والنفثا والمقطرات النفطية ، وزيت الغاز ، ومن عمليات التفحيم ، كما يمكن الحصول على البروبلين من جازولين الغاز الطبيعي.

يستخدم ٥٠٪ من إنتاج البروبلين – بعد ألكلته مع مركبات أوليفينيه أخرى – لتحسين صفات الجازولين (رفع رقم الأوكتان) ، و ١٥٪ لإنتاج البولي بروبلين ، و ٣٥٪ لإنتاج الأكريلونتريل ، وأكسيد البروبلين ، والكحول الأيزوبروبيلي ، وغيرها من المنتجات البتروكيميائية الهامة ، التي يمكن توضيحها فيما يلي :–

أكسيد البروبلين

يسمى أكسيد البروبلين ($CH_3CH\text{-}CH_2$ مع جسر O) بـ ١–٢ إيبوكس بروبان ، أو ميثيل أكسيد الإيثيلين ، ويتم إنتاجه بثلاث طرق هي :–

● الكلوروهيدرين

تتم طريقة الكلوروهيدرين على خطوتين هما :–

(أ) تفاعل البروبلين مع حامض تحت الكلوري للحصول على كلوروهيدرين البروبلين ، عند درجة حرارة حوالي ٣٥ْم ، وتحت الضغط الجوي العادي ، وبدون مادة محفزة ، معادلة (١) شكل (١) .

(ب) أكسدة كلوروهيدرين البروبلين إلى أكسيد البروبلين باستخدام محلول هيدروكسيد الكالسيوم (بنسبة تركيز ١٠٪) ، حيث يصل المردود الناتج إلى حوالي ٩٥٪ ، معادلة (٢) .

● الإيبو أكسدة

تتمثل طريقة الإيبو أكسدة (Epoxidation) في أكسدة البروبلين باستخدام فوق الأكاسيد العضوية عند درجات حرارة تتراوح من ١٠٠ إلى ١٥٠ْم ، وضغط من ٤٠ إلى ٧٠ ضغط جوي، ومثال ذلك أكسدة البروبلين بفوق أكسيد حامض الخل ، شكل (٢) ، ويتم ذلك على مرحلتين، هما :

المرحلة الأولى : أكسدة حامض الخل بالهواء عند درجة حرارة من ٢٥ إلى ٤٥ْم ، وضغط من ٢٠ إلى ٣٠ ضغط جوي لإنتاج فوق أكسيد حامض الخل وذلك كمايلي :

$$\underset{\text{حامض الخل}}{CH_3COOH} + O_2 \longrightarrow \underset{\text{فوق أكسيد حامض الخل}}{CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}OOH}$$

المرحلة الثانية : أكسدة البروبلين بفوق أكسيد حامض الخل عند درجة حرارة من ٦٠ إلى ٧٠ْم ، ومن ١٠ إلى ١٥ ضغط جوي، بوجود الموليبدنيوم المعدني كمادة محفزة ، معادلة (٣) .

تعد هذه الطريقة من الطرق الإقتصادية الهامة للحصول على أكسيد البروبلين وذلك لتوفر المواد الأولية ، ورخص ثمنها .

● الأوكسيران

تتم طريقة الأوكسيران (Oxiran Process) حسب الخطوات المتبعة في طريقة الإيبو أكسدة ، إلا إن استخدام هذه الطريقة يقتصر فقط على مركبي الأيزوبوتان ، والإيثيل بنزين كمصدرين لفوق الأكاسيد العضوية ، ومثال ذلك أكسدة الأيزوبوتان في الهواء ، عند درجة حرارة ٧٠ْم للحصول على هيدروفوق أكسيد آيزوالبوتان ، وذلك كما يلي :–

$$\underset{\text{آيزوبوتان}}{(CH_3)_3CH} \xrightarrow[\text{٧٠ْم}]{\text{هواء}} \underset{\text{هيدروفوق أكسيد آيزوالبوتان}}{(CH_3)_3COOH}$$

ويستخدم المنتج في أكسدة البروبلين لإنتاج أكسيد البروبلين ، معادلة (٤) .

● مشتقات أكسيد البروبلين

تشتق من أكسيد البروبلين العديد من المركبات البتروكيميائية الوسيطة والنهائية الهامة منها ما يلي :ــ

* **أحادي بروبلين جليكول :** وهو سائل لزج شفاف ، وقابل للامتزاج مع الماء ، ويُنتج بتفاعل أكسيد البروبلين مع الماء عند درجة حرارة ٢٠٠ْم ، بدون مادة محفزة ، وبنسبة جزيئية من الأكسيد إلى الماء ١ : ١٥ على التوالي للتحكم في مردود أحادي الجليكول حيث أن إزدياد نسبة الأكسيد إلى الماء تؤدي إلى تشكل ثنائي ، وثلاثي بروبلين جليكول .

يستخدم البروبلين جليكول بصفة أساس في صناعة البوليسترات غير المشبعة التي تستخدم بدورها في صناعة الطلاء ، والمواد البلاستيكية غير المنفذة للمياه ، كما يستخدم البروبلين جليكول في صناعة المواد الصيدلانية ، ومستحضرات التجميل وكمذيب للمواد المنكهة والملونة المستخدمة في صناعة الأغذية ، وكمانع للتجمد في أنظمة التبريد .

* **بولي بروبلين جليكول :** ويتميز بأنه مادة متبلمرة ، ذات وزن جزيئي يتراوح من ٤٠٠ إلى أكثر من ٢٠٠٠ ، وكثافه نوعية أكبر من واحد .

يُنتج البولي بروبلين جليكول بتفاعل أكسيد البروبلين مع أحادي بروبلين الجليكول ، أو الماء في وجود محفز قلوي ، أو هيدروكسيد معدني مع التسخين البسيط في بداية التفاعل .

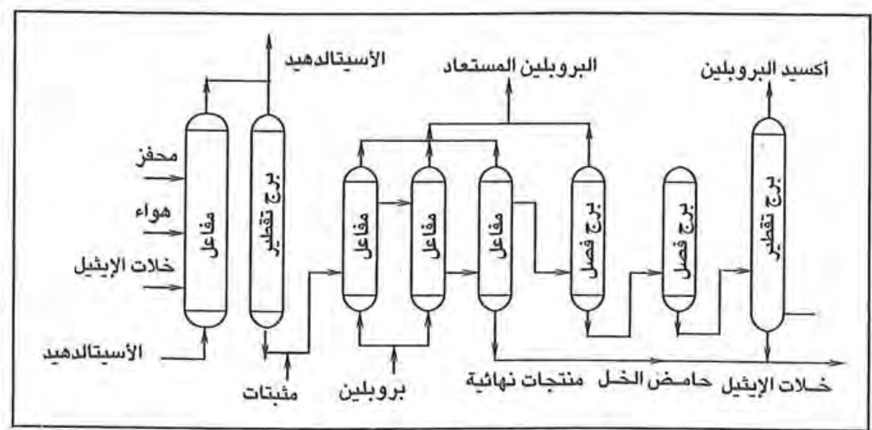
يستخدم البولي بروبلين جليكول في صناعة المواد المنشطة سطحياً (Surfactants) .

* **بولي إيثر ، وبولي إيثر بولي يول :** ويتم إنتاجه بتفاعل أكسيد البروبلين مع مركبات بولي هيدروكسي الكحول مثل : الجليسرول ، في وجود محفز قلوي ، وعند درجة حرارة تتراوح من ١٠٠ إلى ١٢٠ْم ، ويستخدم البولي إيثر ، وبولي إيثر بولي يول في صناعة الإسفنج .

* **إيثرات الجليكول :** ويتم إنتاجها بصفة أساس من تفاعل أكسيد البروبلين مع كحول أولي في وجود مادة محفزة مثل الصودا الكاوية أو سداسي فلوريد البورن .

م	المعادلة
١	$CH_3CH=CH_2 + HOCl \longrightarrow CH_3-\underset{OH}{CH}=\underset{Cl}{CH_2}$ بروبلين ، حامض تحت الكلوري ، بروبلين كلوروهيدرين
٢	$2CH_3-\underset{OH}{CH}=\underset{Cl}{CH_2} + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2CH_3-\underbrace{CH-CH_2}_{O} + CaCl_2 + H_2O$ أكسيد البروبلين
٣	$CH_3CH=CH_2 + CH_3\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-OOH \longrightarrow CH_3-\underbrace{CH-CH_2}_{O} + CH_3\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}-OH$
٤	$(CH_3)_3COOH + CH_3CH=CH_2 \longrightarrow (CH_3)_3COH + CH_3-\underbrace{CH-CH_2}_{O}$ ثالثي بوتيل الكحول
٥	$3CH_3CH=CH_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow CH_3\overset{CH_3}{CH}-OSO_2O-\overset{CH_3}{CH}-CH_3 +$ كبريتات ثنائي آيزوالبروبيل $CH_3\overset{CH_3}{CH}-OSO_3H \xrightarrow{3H_2O} 3CH_3CHOH-CH_3 + 2H_2SO_4$ كبريتات هيدروجين آيزوالبروبيل ، آيزوبروبانول
٦	$CH_3CH=CH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CHOH-CH_3$
٧	$CH_3CH=CH_2 + PdCl_2 + H_2O \longrightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}CH_3 + Pd + 2HCl$ أسيتون
٨	$(CH_3)_2CHOH + O_2 \longrightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\Vert}{C}}CH_3 + H_2O_2$
٩	$CH_3CH=CH_2 + NH_3 + 3/2\,O_2 \longrightarrow CH_2=CHCN + 3H_20$ أكريلونتريل
١٠	$CH_3CH=CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_2=CH-CH_2Cl + HCl$ كلوريد الأليل
١١	$CH_3CH=CH_2 \xrightarrow{H_2+CO} CH_3CH_2CH_2CHO + CH_3\underset{CHO}{CH}CH_3$ نظامي بوتيرالدهيد ، آيزوبوتير الدهيد
١٢	$CH_3CH=CH_2 + O_2 \longrightarrow CH_2=CHCHO + H_2O$ أكرولئين
١٣	$2CH_2=CHCHO + O_2 \longrightarrow 2CH_2=CHOOH$ حامض الأكريليك

● شكل (١) معادلات تفاعل بعض منتجات البروبلين .



● شكل (٢) مخطط إنتاج أكسيد البروبلين .

تستخدم إيثرات الجليكول كمذيبات ، وفي صناعة زيوت الفرامل .

* **أمينات الآيزوبروبانول :** وتعد من أهم مشتقات أكسيد البروبلين ، وتأتي في المرتبة الثالثة بعد الكحولات والإيثرات ، وتتصف بأنها مواد قابلة للامتزاج مع الماء ، والكحول ، والإيثرات ، وتمتص محاليلها ثاني أكسيد الكربون ، وكبريت الهيدروجين.

تنتج أمينات الآيزوبروبانول بتفاعل أكسيد البروبلين مع الأمونيا عند درجة حرارة ٢٥ْم ، وضغط ٢٢ ضغط جوي ، وبوجود كميات من الماء للتحكم في درجة حرارة التفاعل ـ حيث إنه طارد شديد للحرارة ـ وبنسبة جزيئية من الأمونيا إلى أكسيد البروبلين تتراوح من ٤ : ١ إلى ١٠ : ١ على التوالي للتحكم في مردود أحادي أمينات الآيزوبروبانول .

تستخدم أمينات الآيزوبروبانول في إنتاج المنظفات الصناعية ، ومستحضرات التجميل ، والمواد الصيدلانية ، والنسيج .

الآيـزوبروبـانـول

تتم الإماهة غير المباشرة بتفاعل البروبلين مع الماء في وجود حامض الكحول الأيزوبروبيلي بأنه سائل شفاف يمتزج مع الماء ، والإيثر ، والإيثانول .

ينتج الآيزوبروبانول بطريقتين هما :ـ

● الإماهة غير المباشرة

تتم الإماهة غير المباشرة بتفاعل البروبلين مع الماء في وجود حامض الكبريت المركز عند درجة حرارة ٦٠ْم ، معادلة التفاعل (٥) ، إذ يصل المردود الناتج تحت هذه الظروف إلى ٩٥٪ .

● الإماهة المباشرة

تتم الإماهة المباشرة عن طريق تفاعل البروبلين مع الماء في وجود أكسيد التنجستين كمادة محفزة ، وعند درجة حرارة تتراوح من ٢٦٠ إلى ٢٩٠ْم ، وضغط من ١٩٠ إلى ٢٨٠ ضغط جوي ، ونسبة جزيئية من الماء إلى البروبلين ٠,٥ : ١، معادلة (٦) .

يستخدم الآيزوبروبانول في صناعة الأسيتون ، كمادة إضافية للجازولين لرفع رقم أوكتانه ، وكمادة مانعة للتجمد ، وكمذيب في إنتاج الدهانات ، وكمادة وسيطة في صناعة الجليسرول ، كما يستخدم في بعض الصناعات الأخرى مثل : المنظفات ، وأدوات التجميل ، والعطورات .

الأسيتـــون

يعد الأسيتون ($CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$) أبسط المركبات الكيتونية من حيث التركيب ، ويُعرف بثنائي ميثيل كيتون أو بروبان ـ ٢ ـ أون ، وهو مركب شفاف ، ويمتزج مع الماء ، والإيثانول ، والإيثر ، ومذيب جيد لمعظم المركبات العضوية .

على الرغم من أن ٨٠٪ من الإنتاج العالمي للأسيتون يتم تصنيعه كمنتج ثانوي في عملية إنتاج الفينول من الكيومين إلا أنه يمكن إنتاجه من البروبلين وذلك على النحو التالي :

(أ) الأكسدة المباشرة للبروبلين بوجود كلوريد البلاديوم كمادة محفزة ، وفي وجود الماء ، معادلة (٧).

(ب) الأكسدة المباشرة للأيزوبروبانول بالأكسجين النقي في طورهما السائل ، وعند درجة حرارة تتراوح من ٩٠ إلى ١٤٠ْم ، وضغط من ٣ـ٤ ضغط جوي ، معادلة (٨) .

(جـ) نزع الهيدروجين من الأيزوبروبانول باستخدام النحاس كمادة محفزة ، وعند درجة حرارة من ٤٠٠ إلى ٥٠٠ْم ، وذلك كما يلي :ـ

$$(CH_3)_2\,CHOH \xrightarrow{-H_2} CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$$

أسيتون

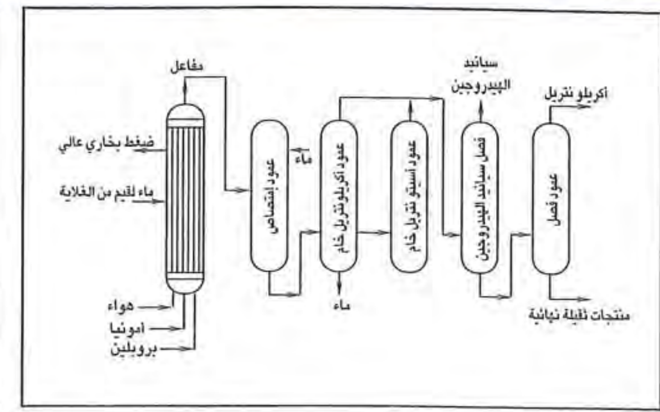
ويصل المردود بهذه الطريقة إلى ٩٠٪ .

يستخدم الأسيتون في إنتاج بعض المواد الكيميائية الهامة مثل : ثنائي أسيتون الكحول ، والهكسيلين جليكول (٢ـ ميثيل البنتان ـ ٢، ٤ ديول) ، وميثا أكريلات الميثيل ، وميثا أكريل أميد ، والبولي ميثيل ميثا أكريلات .

الأكـريـلـونتـريـل

الأكريلونتريل ($CH_2 = CH - CN$) من المركبات العضوية النيتروجينية السائلة ، وينتج صناعياً ، شكل (٣) ، بأكسدة مزيج من البروبلين ، والأمونيا بالهواء في وجود فوسفو موليبدات البزموث كمادة محفزة عند درجة حرارة تتراوح من ٤٠٠ إلى ٥٠٠ْم ويجري التفاعل في مفاعل أنبوبي ، معادلة (٩) ، ويصل المردود من هذه الطريقة إلى ٨٠٪ .

يستخدم الأكريلونتريل في إنتاج المواد البلاستيكية ، والراتنجات ، والأكريل أميد ($CH_2 = CH\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}NH_2$) الذي يستخدم بصورة رئيسة في معالجة مياه الصرف ، كما يستخدم الأكريلونتريل في إنتاج البولي أكريل أميد ، والأحماض الأمينية ، والأديبونتريل ، وسداسي ميثيلين ثنائي ميد



● شكل (٣) مخطط إنتاج الأكريلو نتريل .

●شكل (٤) مخطط إنتاج البولي بروبلين .

الذي يستخدم ٩٥٪ منه كمونومير في صناعة النايلون ـ٦٦ .

كلوريــــد الأليــــل

كلوريد الأليل ($CH_2 = CH - CH_2Cl$) ـ ويسمى أيضا ٣- كلورو - ١ - بروبن ـ سائل متطاير شفاف ، وعديم الامتزاج مع الماء ، وتبلغ درجة غليانه ٤٦ مْ .

ينتج كلوريد الأليل بتفاعل الكلور مع البروبلين (بنسبة ١ : ٤) عند درجة حرارة ٥٠٠ مْ وزمن تفاعل قصير جداً (٢ ثانية) ، معادلة (١٠) . ويصل المردود تحت هذه الظروف إلى ٨٥٪ .

ومما يجدر ذكره إضافة إلى التفاعل السابق يُنتج كل من ١، ٢ ثنائي كلورو البروبان ، و ٢- كلورو البروبين كمنتجات ثانوية .

يستخدم كلوريد الأليل بصفة أساس في إنتاج الجليسرول ، وإيبكلوروهيدرين ($CH_2 - \overset{O}{CH}CH_2Cl$) ، كما يستخدم في إنتاج الراتنجات ، وفي صناعة الورق والأصباغ .

البولي بروبلين

البولـي بروبلـين $[- CH_2 - \overset{CH_3}{\overset{|}{CH}} -]_n$ سائل شفاف ، وتبلغ درجة إنصهاره ١٧١ مْ ، ومعامل انكساره من ١ إلى ٣ر٧ ، وكثافته ٨٨ر٠ جم / سم٣ (عند ٢٠ مْ) ، كما أنه مقاوم لتأثير الأحماض الضعيفة ، بينما يتأثر بالأحماض المؤكسدة .

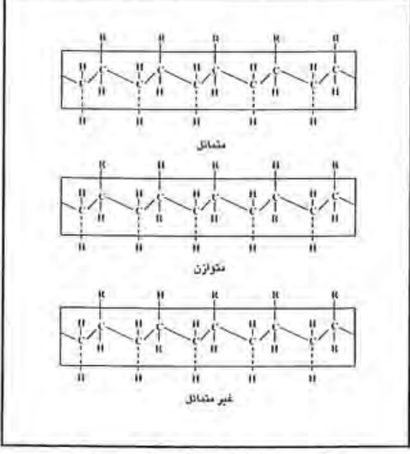
يوجد البولي بروبلين في ثلاث صيغ فراغيه كما يلي :

* متماثل (Isotactic) : وفيها تتصل مجموعات الميثيل بسلسلة الكربون في نفس المستوى .

* متوازن (Syndiotaric) : حيث تتوزع مجموعات الميثيل بشكل متناوب في نفس المستوى .

* غير متماثل (Atacric) : وفيها تتوزع مجموعات الميثيل بشكل عشوائي .

ويمكن توضيح الصيغ الفراغية الثلاث للبولي بروبلين كما يلي :ـ



● الصيغ الفراغية للبولي بروبلين .

ينتج البولي بروبلين ، صناعياً ، ببلمرة البروبلين في وسط من الهكسان أو البروبان ، وفي وجود محفز زيجلر ناتا (Ziegler Natta) ، وتجري عملية البلمرة بثلاث طرق كما يلي :ـ

● البلمرة المعلقة

تتم البلمرة المعلقة في محلول هيدروكربوني بوجود مواد محفزة مثل : ألكيل الألومينوم، وثلاثي أكسيد التيتانيوم .

● البلمرة الكتلية

تتم البلمرة الكتلية بنفس الطريقة السابقة إلا إنه يتم استبدال المحلول الهيدروكربوني بالبروبلين المسيل الذي يعمل على تبريد المفاعل ، وضبط درجة حرارة التفاعل .

● البلمرة الغازية

تجرى هذه الطريقة، شكل (٤) بإمرار البروبلين السائل من خلال مجفف ـــ قبل تغذيته للمفاعل ـ لإزالة الرطوبة والشوائب العالقة به ، وتتم عملية البلمرة عند درجة حرارة من ٧٠ إلى ٩٠ مْ في وجود مواد محفزة مثل : كلوريد التيتانيوم ، وثنائي إيثيل كلوريد الأمونيوم ، ويصل تركيز المادة المحفزة إلى ٢٠٠ جزء من المليون .

تجمع الغازات الخارجة من المفاعل، وتبرد بوساطة المبادل الحراري ، ومن ثم يتم تسييلها وتدويرها مرة أخرى .

يستخدم البولي بروبلين في صناعة السجاد الأرضي ، والموكيت ، والحبال ، وتغطية الجدران ، والحقائب البلاستيكية وغيرها .

البوتيرالدهيــــد

يوجد البوتيرالدهيد في صورة مماكبين هما : نظامي بوتيرالدهيد ، وأيزوبوتير الدهيد . اللذان يتم إنتاجهما من البروبلين بطريقة أوكسو ، حيث يتفاعل البروبلين مع الهيدروجين ، وأول أكسيد الكربون

عند درجة حرارة تتراوح من ١١٠ إلى ١٨٠ْم ، وضغط من ١٦٠ إلى ٣٠٠ ضغط جوي ، وبوجود كربونيل الكوبالت كمادة محفزة ، معادلة (١١) .

يستخدم البوتيرالدهيد بنوعيه النظامي وغير النظامي في إنتاج الكحولات ، والإسترات ، وثنائي آيزو بيوتيل فثالات (DIBP) الذي يستخدم كملدن للبولي فينيل كلوريد (PVC)، وفي إنتاج ثلاثي آيزو بيوتيل فوسفات ونظامي حامض البيوتريك ، وثلاثي ميثول البروبان ، كما يستخدم كمذيب عضوي .

حامض الأكريليك

يسمى حامض الأكريليك ($CH_2 = CHCOOH$) بـ٢ ـ حامض البروبينيل ، أو فينيل حامض الفورميك (Vinyl Formic Acid) ، وينتج بأكسدة البروبلين في الطور الغازي بوجود مواد محفزة من أكاسيد المعادن مثل : الموليبديوم، والبزموث ، والحديد ، والنيكل، والتنجستن ، ووجود حوامل ناقلة مثل السيليكا ، ويتم التفاعل إما على خطوة واحدة بأكسدة البروبلين إلى حامض الأكريليك في مفاعل واحد ، وإما على خطوتين وذلك كما يلي :ـ

الخطوة الأولى : إنتاج الأكرولئين بأكسدة البروبلين عند درجة حرارة ٣٢٠ْم ، معادلة (١٢) .

الخطوة الثانية : أكسدة الأكرولئين عند درجة حرارة تصل إلى ٢٨٠ْم ، معادلة (١٣) .

يتم فصل حامض الأكريليك من الغاز المتدفق ، ويغسل بالماء ، ثم يستخلص من المحلول المائي بوساطة مذيب كخلات البيوتيل ، ويتم تقطيره ، وتنقيته من الشوائب ، ويصل المردود الناتج عن هذه العملية إلى ٨٥٪ .

يستخدم حامض الأكريليك في إنتاج الأكريلات ، والبولي أكريليك ، وفي صناعة الأصباغ ، وكمادة وسيطة في صناعة الميثونين (حامض أمينو) الذي يستخدم في علف الدواجن ، وصناعة الجليسرول .

عالم في ا

أ. د . هيربر

● الأسم : هيربرت فالتر

● الجنسية : ألماني

● تاريخ الميلاد : ١٩ يناير ١٩٣٥م

● مكان الميلاد : لود فغشافن ، ولاية راين

المؤهلات العلمية

* دبلومة في الفيزياء ، جامعة هايدلبرغ ١٩٦٠ م

* دكتوراه ، جامعة هايدلبرغ ١٩٦٢ م

* إجازة في التدريس ، جامعة هانوفر للتقنية ١٩٦٨م

* أستاذ الفيزياء في جامعة ميونخ .

*مدير معهد ماكس بلانك للبصريات الكمية

* نائب رئيس جمعية ماكس بلانك.

* شغل عدة مناصب علمية في جامعات متعددة داخل ألمانيا ، وخارجها .

*عضو في العديد من الجمعيات ، والهيئات العلمية .

*محرر مشارك في :

مجلة الفيزياء التطبيقية ، مجلة البصريات الحديثة ، مجلة الاتصالات البصرية ، مجلة حولية الفيزياء ، مجلة التقدم في البصريات ، سلسلة سيرنغر عن الذرة والبلازما ، مجلة استعراض الفيزياء .

* أول من درس الظواهر الكمية الأساس في مجال البصريات الكمية ، وله بحوث وابتكارات في هذا المجال كان لها الأثر الكبير في تطويره .

● **الأعمال الإبداعية**

* محرر كتاب « التحليل الطيفي للذرات والجزيئات : موضوعات في الفيزياء التطبيقية » ، الجزء الثاني ، هايدلبرغ ونيويورك ، ١٩٧٦م .

* محرر كتاب « أجهزة الليزر الكبرى واستخداماتها » ، سلسلة سيرنغر في علوم البصريات ، الجزء التاسع ،

هايـ
* مـ
باللـ
البـ
هايـ
* ه
بالا
العا
*ه
الكـ
بر
*
البـ
الـ
●
*
لـ
*



البوتن مركب هيدروكربوني أوليفيني غير مشبع وحيد الرابطة المضاعفة يحتوي على أربع ذرات كربون ترتبط إحداها برابطة مضاعفة مع إحدى الذرات الثلاث الأخرى التي ترتبط فيما بينها بروابط أحادية .

يتميز البوتن بأنه غاز عند درجة حرارة الغرفة (٢٥ْ م) والضغط الجوي العادي (٧٦سم زئبق) ، وتوجد منه أربعة مماكبات ، ثلاثة منها (١ـ بوتن ، مقرون ـ ٢ بوتن ، مفروق ـ ٢ ـ بوتن) نظامية (Normal) أي على شكل سلسلة مستقيمة غير متفرعة ، والماكب الرابع غير نظامي (آيزوبوتن) وهو على شكل سلسلة تتفرع منها مجموعة ميثيل (CH_3). يوضح الشكل (١) الفرق بين البوتنات النظامية وغير النظامية .

يتسبب وجود الرابطة المضاعفة للبوتن ـ والتي تتميز بنشاطها الكيميائي ـ في تفاعله مع مواد إلكتروفيلية عديدة ، كما أن تعدد مماكباته تجعله يكتسب أهمية كبرى ـ كمادة أولية ـ مع صناعة كثير من المنتجات البتروكيميائية . ومن أهم هذه المنتجات ما يلي: ـ

منتجات البوتنات النظامية

تعطي تفاعلات كل من مفروق ومقرون ـ ٢ ـ بوتن منتجات كيميائية متشابهة ، ولذلك يعامل هذان الماكبان كمركب واحد تحت إسم ٢ ـ بوتن ، كما أن هناك تفاعلات يعطي فيها كل من ١ ـ بوتن و ٢ ـ بوتن نفس النواتج كما في تفاعلات الحلمأة أي التحلل المائي (Hydrolysis) التي ينتج عنها تكوين كحول بيوتيلي ثانوي (Secondary Butyl Alcohol).

من أهم التطبيقات الصناعية للبوتنات النظامية ، شكل (٢) مايلي : ـ

● الكحول البيوتيلي الثانوي

ينتج الكحول البيوتيلي الثانوي (Secondary Butyl Alcohol - SBA) عن طريق تفاعل البوتنات النظامية مع حامض الكبريت ، ثم يلي ذلك حلمأة المزيج الناتج حسب المعادلة (١) جدول (١) .

يحدث التفاعل بنسبة ٨٥٪ عندما يكون البوتن في الطور السائل ، ومن شروطه أن تكون درجة الحرارة ٣٥ْم وعند الضغط الجوي العادي ، وأن يكون تركيز المحفِّز (حامض الكبريت) ٧٥٪ .

ينتج الطن الواحد من البوتنات النظامية ١١٢٠ كيلو جرام من الكحول البيوتيلي، ومن أهم إستخدامات هذا الكحول (٩٠٪منه) إنتاج ميثيل إيثيل الكيتون .

● ميثيل إيثيل الكيتون

يمكن إنتاج ميثيل إيثيل الكيتون (Methyl Ethyl Ketone - MEK) مباشرة بأكسدة البوتنات النظامية في طورها السائل ، عند درجة حرارة ١٢٠ْم ، وضغط ١٠ إلى ٢٠ ضغط جوي بوجود كل من كلوريد النحاس ($Cu\ Cl_2$) ، و كلوريد البلاديوم ($Pd\ Cl_2$) كمواد محفِّزة حيث يصل المردود الناتج عن التفاعل تحت هذه الظروف حوالي ٨٨٪ ، معادلة (٢) جدول(١).

ومن الطرق الأخرى لإنتاج ميثيل إيثيل الكيتون طريقة نزع الهيدروجين (أكسدة) من الكحول البيوتيلي الثانوي عند درجة ٤٠٠ ـ ٥٠٠ْم، وضغط جوي عادي بوجود أكسيد الخارصين(ZnO) أو خليط من الخارصين والنحاس كمحفز، معادلة (٣) ، حيث يصل المردود بهذه الطريقة إلى٩٥٪ .

يستخدم ميثيل إيثيل الكيتون ـ أحياناً ـ كمذيب في مصافي البترول وكمذيب في العديد من التفاعلات ، ومن أهمها تفاعلاته إنتاج حامض التيرفثاليك (Terephthalic Acid) ، كما يستخدم في تحضير ميثيل البنتينول (Methyl Pentynol) المستعمل كمادة مانعة للتآكل .

● حامض الخل

ينتج حامض الخل (Acetic Acid) بعدة طرق صناعية منها : أكسدة الأسيتالدهيد ، أو أكسدة البوتنات النظامية عند درجة ٢٤٠ ـ ٢٧٥ْم ، وضغط جوي عادي مع وجود فنادات التيتانيوم والألومينوم كمواد محفِّزة ، معادلة (٤) . وتصل نسبة المحصول الناتج عن هذه الطريقة حوالي ٧٠٪ .

$CH_3C(CH_3)=CH_2$	$CH\,CH_3=CH_3\,CH$	$CH_3\,CH_2\,CH=CH_2$
آيزوبوتن	٢ ـ بوتن (مفروق أو مقرون)	١ ـ بوتن
غير نظامي (سلسلة متفرعة)	نظامية (سلسلة غير متفرعة)	

● شكل (١) الفرق بين البوتنات النظامية وغير النظامية .

يبلغ الإنتاج العالمي لحامض الخل ١,٢٧ مليون طن سنوياً ، ويستهلك معظم الإنتاج لصناعة خلات الفينيل (Vinyl acetate) ، وخلات الإيثل (Ethyl acetate) ، وخلات البيوتيل (Butyl acetate) ، بجانب إنتاج بلا ماء حامض الخل .

● بلا ماء حامض الخل

ينتج بلا ماء حامض الخل (Acetic anhydride) أساساً بنزع الماء من حامض الخل ، عند درجة ٧٠٠ - ٨٠٠ْم ، وضغط ١٤ جوي ، بوجود فوسفات الإيثيل كمادة محفِّزة ، ويمكن بهذه الطريقة أن يصل المردود إلى ٨٩٪ ، و يمكن إنتاج بلا ماء حامض الخل من الأسيتون والأسيتالدهيد .

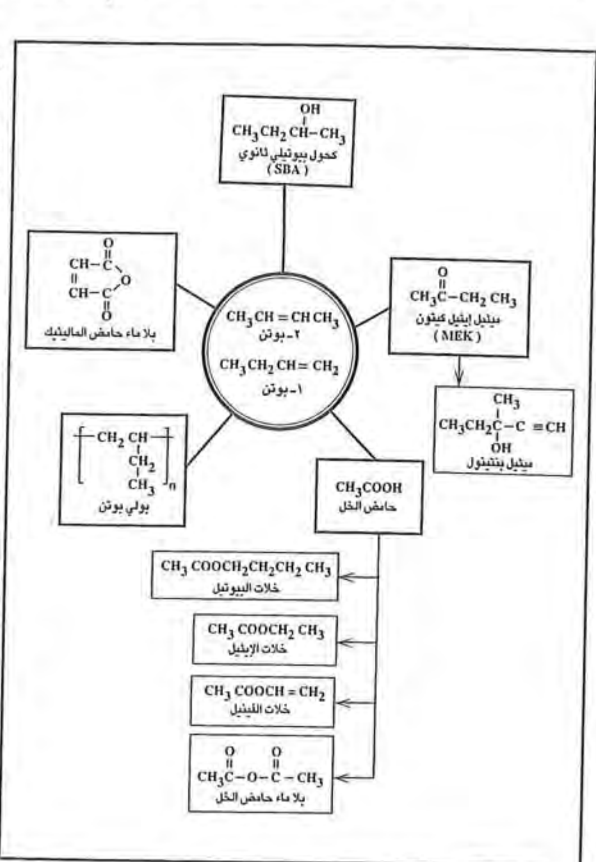
يستخدم بلا ماء حامض الخل في صناعة الإسترات ، وخاصة في الحالات التي لا يمكن فيها استخدام حامض الخل مباشرة مثل تصنيع الأسبيرين وفقاً للمعادلة الموضحة في شكل(٣) .

كما تعد خلات السيليلوز من أهم ن منتجات بلا ماء حامض الخل إذ يستهلك ٨٥٪ منه لإنتاجه ، وتقدر كمية إنتاج خلات السيليوز بثلاثة أرباع المليون طن سنوياً .

● بلا ماء حامض الماليئيك

يحضر بلا ماء حامض الماليئيك (Maleic Anhydride) بعدة طرق أهمها أكسدة البوتن عند درجة حرارة ٤٠٠ - ٤٤٠ْم وضغط ١,٧ ـ ٣,٤ جوي بوجود أكاسيد الموليبدنوم والفناديوم كمحفِّزات ،معادلة (٥) ، ويصل المردود إلى حوالي ٤٥٪ .

يستخدم بلا ماء حامض الماليئيك بصورة رئيسة في تحضير راتنجات (Resins) البولي إستر غير المشبعة التى تستخدم بدورها في صنع مواد تقوية أليـاف الزجاج ذات الأغراض الصناعية المختلفة التى من بينها: صناعة القوارب ، وأطقم الحمامات ، وبعض أجزاء هياكل السيارات ، وكمواد ملونة ، ومشحمة .



● شكل (٢) البوتنات النظامية وبعض منتجاتها .

ومن تطبيقات بلا ماء حامض الماليئيك كذلك استخدامه في تحسين خواص المواد البلاستيكية لأنه يتبلمر بصورة مشتركة مع المواد الأخرى ، ويستخدم في صناعة المبيدات الحشرية وإنتاج مادة هيدرازيد الماليئيك (Maleic Hydrazide) المستخدمة لتنظيم نمو النبات.

● البولي بوتن

ينتج البولي بوتن (Polybutene) ببلمرة البوتن ـ١ عند درجة حرارة منخفضة في وجود حامض لويس (كلوريد الألومينوم أو ثلاثي فلوريد البورن) كمحفِّز .

يعد البولي بوتن من أحدث بوليمرات الأوليفينات ، وهو نوع من اللدائن المطاوعة حرارياً (Thermoplastic) ذات الأوزان الجزيئية العالية جداً التي تتصف بالمرونة ، والنعومة ، ومقاومة الكسر ، وبهذا وجد سوقاً رائجة في صناعة الأنابيب و الرقائق .

تبلغ كثافة البولي بوتن ٠,٩ جم/سم٣ ، وهو لايذوب في الأحماض ، أو القواعد القوية ولكنه يذوب في المذيبات الهيدروكربونية الحلقية ، أو المذيبات الكلورية .

يستخدم البولي بوتن في مجالات صناعية عدة منها ما يلي :-

١ ــ في الرقائق والصفائح وخاصة أغلفة الأغذية .

٢ ــ في أنابيب المياه الباردة والحارة ، وتوزيع المياه الساخنة المتصلة بتجهيزات التسخين بالطاقة الشمسية ، وفي أنابيب الري بالتنقيط .

٣ ــ لصنع أنابيب مقاومة للأحماض الكيميائية .

٤ ــ كمادة عازلة للأسلاك والكابلات الكهربائية .

٥ ــ كمادة إضافة للبولي إيثيلين منخفض الكثافة ، وعالي الكثافة .

الآيـــزوبـوتـن

لايستخدم الآيزوبوتن (Isobutene) على نطاق واسع كمادة وسيطة لأن العديد من مشتقاته يحتوى على مجموعة البوتيل الثالثي (Tertiary Butyl) الفعالة التي

$$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH} + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \xrightarrow{H_2SO_4} \text{C}_6\text{H}_4(\text{OCOCH}_3)\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$$

حامض الساليسيليك + بلا ماء حامض الخل ← حامض أسيتيل ساليسيليك (الأسبيرين) + حامض الخل

● شكل (٣) تفاعل بلا ماء حامض الخل مع حامض الساليسيليك .

تتحول مرة أخرى إلى الأيزوبوتن ، ومن أمثلة ذلك الكحول البيوتيلي الثالثي ومشتقاته .

ومن التفاعلات الهامة للآيزوبوتن أنه يتضاعف (Dimerize) بسهولة مع نفسه ، أو مع الأوليفينات الأخرى لينتج أوليفينات ذات وزن جزيئي كبير ، ومن أمثلة ذلك ثنائي الآيزوبوتن والهبتن . ومن أهم المنتجات البتروكيميائية للآيزوبوتن ، شكل (٤) ما يلي: -

● الكحول البيوتيلي الثالثي

يتم إنتاج الكحول البوتيلي الثالثي (Tertiary Butyl Alcohol - TBA) بنفس الطريقة التي ينتج بها الكحول البيوتيلي الثانوي ، وذلك بأسترة الآيزوبوتن في الطور السائل مع وجود حامض الكبريت بتركيز ٥٠ ـ ٦٥٪ وعند درجة حرارة ١٠ ـ ٣٠ْم ، معادلة (٦).

تبلغ نسبة المردود المنتج بهذه الطريقة ٩٥٪ .

يستخدم الكحول البيوتيلي الثالثي كمذيب ، وكمادة أولية لإنتاج الميثاكريلات المستخدمة لإنتاج بعض البوليمرات .

● ميثيل ثالثي بيوتيل الإيثر

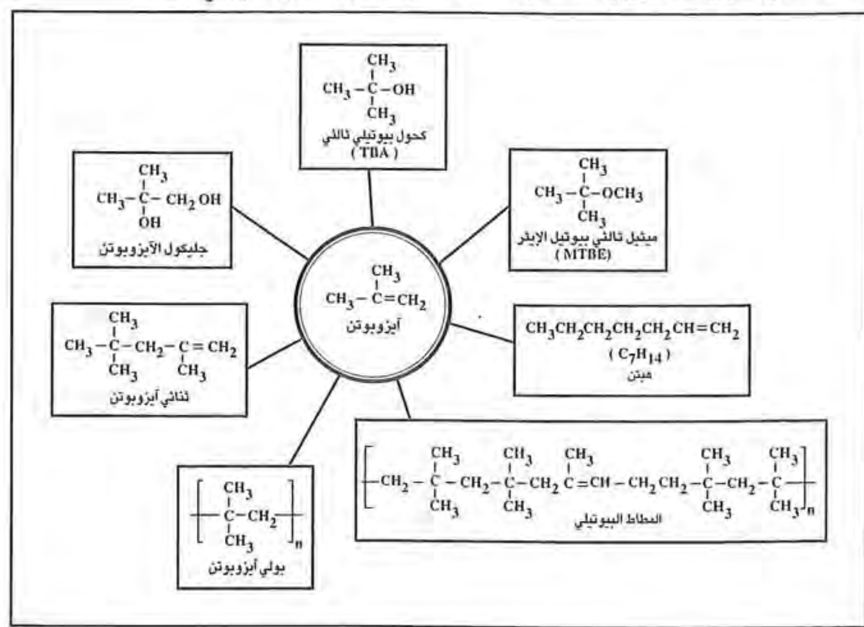
تعد مادة ميثيل ثالثي بيوتيل الإيثر (Methyl Tertiary Butyl Ether - MTBE) من أهم المواد المصنعة من الآيزوبوتن ، حيث يتم إنتاجها بتفاعل الآيزوبوتن في الطور السائل مع الميثانول عند درجة حرارة ٤٠ ـ ١٢٠م ، و ٧ ـ ١٤ ضغط جوي بوجود راتنج بولي ستايرين المسلفن (Sulphonated Polystyrene Resin) كمحفز ، معادلة (٧) . تبلغ نسبة المحصول المنتج بهذه الطريقة ٩٥٪ .

يستخدم ميثيل ثالثي بيوتيل الإيثر بصفة أساس كمادة تضاف إلى بنزين السيارات للمساعدة في رفع رقم الأوكتان (Octane Number) إذ ثبت أن رباعي إيثيل الرصاص الذي يضاف للغرض نفسه يتسبب في تلوث البيئة بمادة الرصاص ، ويسمى الوقود المضاف إليه ميثيل ثالثي بيوتيل الإيثر (بنسبة ٥ ــ ٧٪) بالبنزين النظيف لأنه يقلل من انبعاث غاز أول أكسيد الكربون ، والهيدروكربونات غير المحترقة التي تنبعث من عوادم السيارات .

ومن خواص ميثيل ثالثي بيوتيل الإيثر أنه سائل سهل التخزين والتعامل معه ، تبلغ درجة غليانه ٥٥ْم ، وكثافته ٠,٧٤ جم/سم٣. كما أنه يمتزج بنسب مختلفة بالهيدروكربونات ، ويصل رقمه الأوكتاني إلى ١١٧ ، ومن خواص ميثيل ثالثي بيوتيل الإيثر سهولة تكسيره لإنتاج مادة الآيزوبوتن عالي النقاوة الذي يستخدم لأغراض صناعية ، منها : إنتاج المطاط البيوتيلي ، والبولي أيزوبوتن ، وميثيل أكريلونيتريل عندما تبلغ نسبة النقاوة ٩٩٪ ، وإنتاج الأيزوبرين ، وحامض ميثيل أكريلونيتريل عندما تبلغ نسبة النقاوة ٩٠٪ ، وإنتاج الكحول البيوتيلي الثالثي ، وثنائي الايزوبوتن عند نسبة نقاوة ٥٠٪ .

بلغ الإنتاج العالمي لمادة ميثيل ثالثي بيوتيل الإيثر عام ١٩٨٠م حوالي مليون طن، وارتفع عام ١٩٩٠م إلى ثلاثة ملايين طن بسبب القوانين الصارمة التي اتخذتها بعض الدول للحد من التلوث البيئي بالرصاص .

تعد شركة سابك السعودية من أهم الشركات العالمية المنتجة لمادة ميثيل ثالثي بيوتيل الإ ثير ، وقد بلغ إنتاجها عام ١٩٨٨م نصف مليون طن ثم ارتفع عام ١٩٩٣م بزيادة الطلب العالمي لهذه المادة ليصل إلى حوالي مليوني طن .



● شكل (٤) الايزوبوتن وبعض منتجات البتروكميائية .

● الهبتن

ينتـــج الهبتـــن (Heptene) من عملية تضــــاعف (Dimerization) بين غــــازي الآيزوبـوتن والبروبلين عندمـا يمرر المزيج على حامض الفسفور أو كلـوريد الألومينوم كمادة محفِّزة ممـا ينجم عنه تكـوين مزيج من الهبتنــات التـي لا تختلف في صيغهــا الكيميـــائيـــة (C_7H_{14}) ، ولكن تختلف في صيغها البنائية .

يستخـدم خليط الهبتنـات في صنـاعـة ملدِّنات الفثالات (Phathalate Plasticizers) ، وفي تحســـين عـــدد أوكتــــان جــــازولين السيارات .

● ثنائي الآيزوبوتن

ينتج ثنائي الآيـزوبوتن (Diisobutene) من عمليـة تضـاعف للأيـزوبـوتن بإمـرار الغاز على حامض الكبريت .

يستخـــــدم ثنائـي الآيـــزوبوتــــن بصفـة أسـاس فـي صناعـــة الفـيـنـول الأوكتيلـي (Octyl Phenol) الذي يستخدم فـي صناعـة المنظفـات غـــير الأيونيـــة (Nonionic detergents) ، وفي تحسين عـدد أوكتان جازولين السيارات .

● المطاط البيوتيلي

ينتـــــج المطــــاط البيوتيلـــــي (Butyl Rubber -BR) بالبلمرة الكاتيونيـــة (Cationic Polymerization) للآيزوبـوتــن (٩٧,٥ ٪) مع الآيـزوبرين (٢,٥ ٪) عنـد درجـــة حـرارة منخــفضة (ـــ ١٠٠ْم) ، بتفاعـل من نوع فـريدل كرافتـس ، ومحفِّز من نوع حامض لويـس مثل ثلاثي كلوريد الألومينوم وثلاثي فلوريد البورن .

يعتمـد الـوزن الجزيئي للبـوليمـر على درجـــة الحرارة التي يتم فيهــا التفــاعل ، وظـروف أخرى ، فكلما قلت درجـة الحرارة ازداد الوزن الجزيئي للبوليمر .

يشترط لبلمـــرة الآيـــزوبــوتـن مع الآيزوبرين وجود كل منهما في حـالة جافة ، وعلى درجـة نقـــاوة عاليــة لا تقل عن ٩٩٪ و ٩٥٪ على التوالي .

وتجري البلمـرة للمـزيـج بـاستخـدا ثـلاثي كلـوريـد الألـومينـوم ، أو ثـلاث فلـوريـد البورن المذاب في كلـوريـد الميث الجاف ذي درجة النقاوة العـالية ، يستخر

رقـــم	
١	OH $CH_3CH_2CH-CH_3$ SBA
٢	O $CH_3\overset{\|\|}{C}CH_2CH_3$ MEK
٣	$CH_2CH_3 + H_2$ EK
٤	O $2CH_3\overset{\|\|}{C}-OH$ حامض الخل
٥	CH−C(=O)−O−C(=O)−CH (حلقي) بلا ماء حامض الماليئيك
٦	CH_3 CH_3C-OH CH_3 TBA
٧	CH_3 H_3C-OCH_3 CH_3 MTBE
٨	$[C(CH_3)_2-CH_2]_n$ بولي ايزوبوتة

● جدول (١)

بغية الحصول على منتج ذي وزن جزيئي وزن جزيئي عال .

يضاف إلى المطاط الناتج عن البلمرة ، شكل (٥) ، مادة ستيرات الخارصين (Zinc Stearate) لمنع تكتل رقائق البلمرة بعضها مع بعض ، ثم يلي ذلك إزالة الأوليفينات غير المتفاعلة بوساطة تعريض الناتج لضغط منخفض ، ومن ثم تمريره إلى وحدات ترشيح ، وتجفيف .

يتراوح الوزن الجزيئي للمطاط المنتج بالطريقة المذكورة أعلاه بين ٣٥٠ ألف و ٤٥٠ ألف وحدة وزنية جزيئية ، وهو يتميز باحتوائه على عدد قليل من الروابط المزدوجة التي يستفاد منها في إجراء عملية تقسية تسمى فلكنة (Vulcanization) تحدث بإضافة مادة الكبريت للمطاط ، وكلما زادت نسبة الآيزوبرين عن ١ ـ ٤ ٪ زادت نسبة مرونة المطاط بسبب وجود رابطتين مزدوجتين في الآيزوبرين ، وبالتالي يصبح أسهل فلكنة.

يمتاز المطاط البيوتيلي بثبات حراري وقوة عزل كهربي جيدة مع نفاذِيَّةٍ قليلة جداً للغازات ، إضافة إلى مقاومة جيدة للمواد الكيميائية ، والمؤكسدة ، والظروف البيئية الأخرى مع معامل احتكاك عال .

تؤهل الصفات المذكورة للمطاط البيوتيلي استخدامه بصورة فعالة في إنتاج الأنابيب الداخلية لإطارات السيارات أو لطلاء الطبقة الداخلية للإطارات غير الأنبوبية (Tubless Tires) ، عليه يستخدم أكثر من ٥٠٪ منه في صناعة الإطارات ، ويستهلك الباقي في استعمالات أخرى مثل صناعة المساند المطاطية لأجزاء السيارة ، وأغلفة الكابلات ، والمعدات الميكانيكية .

● البولي آيزوبوتن

ينتج البولي آيزوبوتن بالبلمرة الكاتونية للآيزوبوتن في تفاعل شبيه بتفاعل بلمرة الآيزوبوتن مع الآيزوبرين ، ويشترط في التفاعل انخفاض درجة الحرارة دون الصفر المئوي ، ووجود محفِّز (ثلاثي فلوريد البورن أو ثلاثي كلوريد الألومينوم ، معادلة (٨) ، ويتم التفاعل بسرعة شديدة ، ويعتمد الوزن الجزيئي للبولي آيزوبوتن كما هو الحال في المطاط البيوتيلي على درجة حرارة الوسط الذي يجري فيه التفاعل إذ يتراوح ما بين ٣٢٠ وحدة وزنية جزيئية عند درجة حرارة (ـــ ١٠ْم) و ٢٠٠٠ وحدة وزنية جزيئية عند درجة حرارة (ـ ١٠٠ْم).

تعتمد الخواص الفيزيائية للبولي آيزوبوتن على الوزن الجزيئي للبوليمر، فعندما يصل الوزن الجزيئي (٣٢٠) يكون سائلاً لزجاً عديم اللون (٠,٨٣ جم/سم٣) ، وعندما يرتفع وزنه إلى (٢٠٠٠) فانه يكون سائلاً مطاطياً أكثر كثافة (٠,٩ جم/سم٣). وبصورة عامة يشغل البولي أيزوبوتين ــ من حيث صفاته الفيزيائية والكيميائية ـ مكاناً وسطاً بين البلاستيك والمطاط .

يتصف البولي أيزوبوتن بثبات كيميائي ، ومقاومة جيدة للحرارة ، ولا يسمح بنفاذ الغازات أو الماء ، ولهذا يمكن استخدامه ضد التآكل ، وكمادة عازلة للكهرباء .

ومن صفاته كذلك عدم قابليته للذوبان في الأحماض ، أو القواعد القوية ، ولكنه يذوب في المذيبات الهيدروكربونية مثل الهكسان ، والكلوروفورم ، ورباعي كلوريد الكربون .

يستخدم البولي آيزوبوتن في المجالات الصناعية الآتية :ـ

١ ـ كمادة لاصقة للورق ، والجلد ، والأخشاب ، وحفائض الأطفال .

٢ ـ كمادة مثبتة للزوجة في صناعة زيوت السيارات ، والمزلقات ، وزيوت المحركات ، وضواغط الهواء .

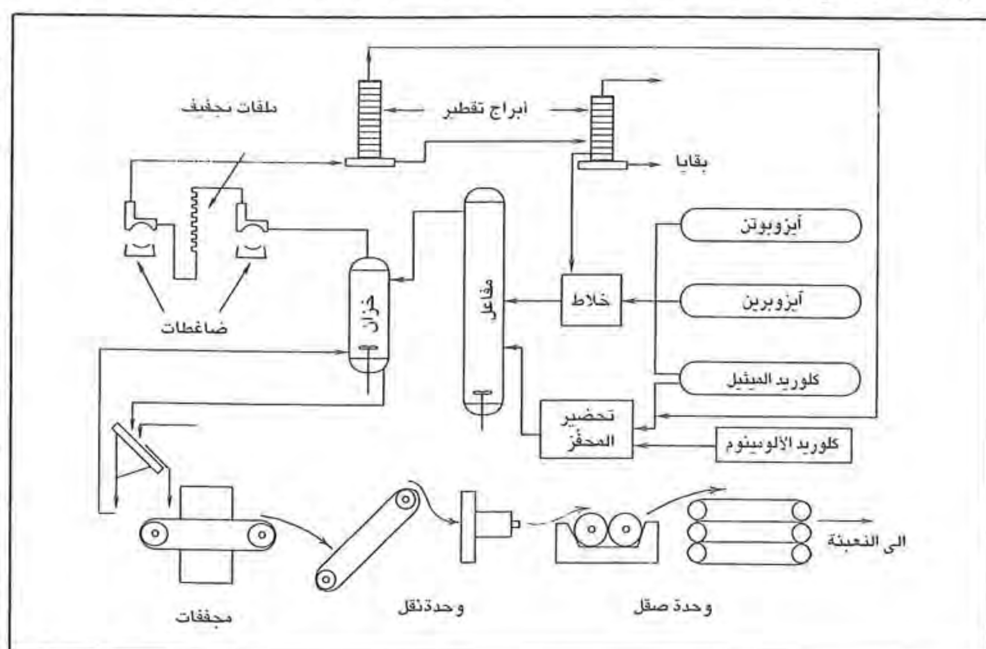
٣ ـ كمادة مغلفة للكابلات الكهربائية لحفظها من الرطوبة .

٤ ـ طلاء للأخشاب .

٥ ـ كمادة مالئة للشقوق والسطوح .

٦ ـ كراتنج من نوع الإيبوكسي (Epoxy) وذلك بعد أكسدته .

٧ ـ كمادة مضافة لأدوات التجميل في المساحيق وأدوات زينة النساء مثل كريمات الوجه واليدين والشعر لأنه لا يؤثر على بشرة الجسم .



● شكل (٥) المراحل الأساس لإنتاج المطاط البيوتيلي .

من البوتادايئين

م. فارس دباس السويلم

يعرف « البوتـادايئين » بأنه مركب هيدروكربوني أوليفيني ثنـائي الرابطة المضاعفـة ولذا فهو نشط ، ويـدخل في تفاعلات كيميـائية عديـدة مثل البلمرة ، والهدرجة ، والإضـافة ، والإحـلال ، والأكسدة وغيرها . ويـوجد البـوتادايئين في صـورة مماكبين ذوى شكلين بنـائيين مختلفين ـــ اعتـماداً على مـوضع رابطتي الكربون الثنـائية ـ هما : ١ ، ٣ بوتـادايئين ($CH_2 = CH - CH = CH_2$) ، ١ ، ٢ بـوتـادايئين ($CH_2 = C = CH - CH_3$) ، ويعـد المركب الأول أكثر شيوعاً .

يمكن إنتاج البـوتاديئين بطـرق مختلفة منها :

من البوتنات

تتم هذه الطـريقة بنـزع الهيدوجين من مـزيج البوتنـات النظـاميـة (٢،١ ـ بـوتن) بوجـود الألومينا المشبعة بأكسيـد الكروم ، وأكسيد الحديد ، كمادة محفـزة ، وفي وجود الهواء ، وبخـار الماء ، وعنـد درجـة حـرارة ٩٠٠ إلى ١١٠٠ أم ، وفقـاً للتفـاعل التـالي :

$$CH_2 = CH - CH_2 - CH_3$$

$$\underset{\text{١ ، ٢ ـ بوتن}}{CH_3 - CH = CH - CH_3} \xrightarrow{-H_2}$$

$$\underset{\text{بوتادايئين}}{CH_2 = CH - CH = CH_2}$$

ويـوضح الشكـل (١) مخطط إنتـاج البوتادايئين من البوتنات النظامية.

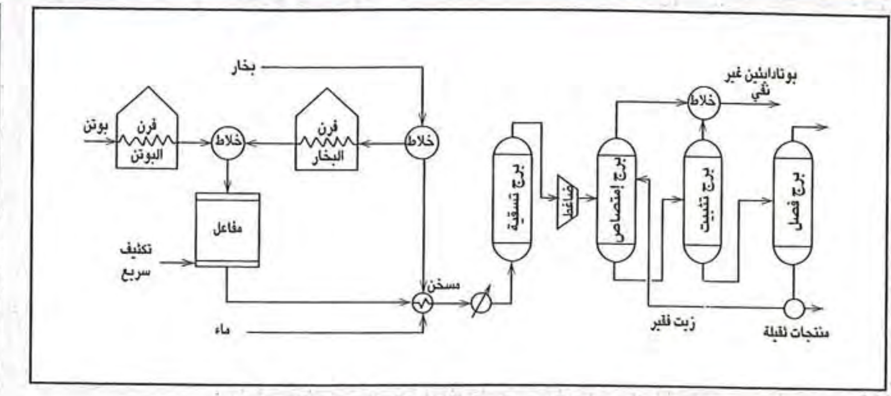
من التكسير البخاري

يمكن الحصول على البـوتادايئين كمنتج ثانوي من وحدة التكسير البخاري للمركبات الهيدروكربونية النفثا وزيت الغاز .





● صناعة الإطارات المطاطية ـ أحد استخدامات البوتادايئين .



● شكل (١) مخطط إنتاج البوتادايين من البوتانات النظامية

المنتـــج	البوتادايين (٪)
المطاط الصناعي (SR) :	
مطاط البوتادايين ستايرين (SBR)	٥٤,١
مطاط بولي البوتادايين (PBR)	١٩,٥
مطاط الكلوروبرين (CR)	٨,٤
مطاط النتريل (NBR)	٣,٦
النايلون	٧,٥
بلاستيك أكريلونتريل بوتادايين ستايرين (ABS)	٣,٠
إستعمالات أخرى	٣,٩

● جدول (١) نسبة (٪) البوتادايين في بعض المنتجات البتروكيميائية.

ببلمرة البوتادايين بإستخدام محفز زيجلر ـ ناتا ، معادلة (٢) .

تتحسن الخواص الفيزيائية لمطاط (PBR) ـ إجهاد الشد ، ومعامل المرونة ، والقساوة ـ عند خلطه مع مطاط (SBR) بنسبة ١ : ١ ، ويستخدم بصفة أساس في صناعة إطارات السيارات والشاحنات ، ويشكل مطاط (PBR) نحو ١٦ ٪ من الإنتاج العالمي للمطاط الصناعي .

● مطاط بولي الكلوروبرين

تتضمن عملية صناعة مطاط بولي الكلوروبرين(Polychloroprene Rubber-CR) ، الذي يسمى أيضا مطاط النيوبرين ، خطوتين رئيستين ، تتمثل الأولى في : كلورة البوتادايين للحصول على الكلوروبرين ، بينما تتمثل الثانية في : بلمرة الكلوروبرين، معادلة (٣) ، للحصول على مطاط بولي الكلوروبرين ، معادلة (٤) .

يتميز مطاط (CR) عن المطاط الطبيعي بمقاومته للمذيبات والتآكل ، ولذا يستخدم في صناعات كثيرة منها : صناعة الأحذية ، والسيور الناقلة ، والملابس الخاصة للوقاية من المواد البترولية والأحماض وغيرها .

● مطاط النتريل

يتم إنتاج مطاط النتريل (Nitrile Rubber-NBR) ببلمرة البوتادايين والأكريلونتريل ، بنسبة تتراوح من ٨٠ : ٢٠ إلى ٥٥ : ٤٥ بوتادايين ، أكريلونتريل على التوالي ، معادلة (٥).

يتميز مطاط النتريل بمقاومة تأثير المذيبات والزيوت ، ولذا يستخدم بصفة أساس في صناعة خراطيم المضخات في محطات وقود الجازولين ، وفي صناعة الأحذية وغيرها .

الأديبونتريل

يعد الأديبونتريل [NC (CH_2)4 CN] أحد مشتقات البوتادايين ، وهو سائل زيتي لزج عديم اللون والرائحة ذو ضغط بخاري منخفض ، وقد يحتوي على بعض الشوائب مثل الكلوريد ، والكبريت، والفوسفور . ويوضح الجدول (٢) بعض الخواص الفيزيائية للأديبونتريل .

يمكن الحصول على الأديبونتريل بطرق

الخـاصية	القيمــة
الوزن الجزيئي	١٠٨,١٤
درجة الإنصهار	٢,٤٩°م
درجة الغليان	
عند ضغط ١٠ ملم زئبق	١٥٤°م
عند ضغط ١٠٠ ملم زئبق	٢٢٠°م
الكثافة	٠,٩٦٢٥جم/سم٣
اللزوجة	
عند ٣٠°م	٥,٨سنتي بواز
عند ٨٠°م	٢,٢ سنتي بواز
الذوبانية في الماء	
عند ١٠°م	٥٪ وزناً
عند ٣٠°م	٦,٥ ٪ وزناً
عند ٦٠°م	١٠٪ وزناً
عند ٩٠°م	٢٠٪ وزناً
عند ١٠١°م	٤٠٪ وزناً

● جدول (٢) بعض الخواص الفيزيائية للأديبونتريل .

الخـاصية	القيمــة
الوزن الجزيئي	١١٦,١٤
الكثافة عند ٢٠°م	٠,٨٨جم/سم٣
درجة الإنصهار	٤٠,٩°م
درجة الغليان	٢٠٠°م

● جدول (٣) بعض الخواص الفيزيائية لمادة (HMDA)

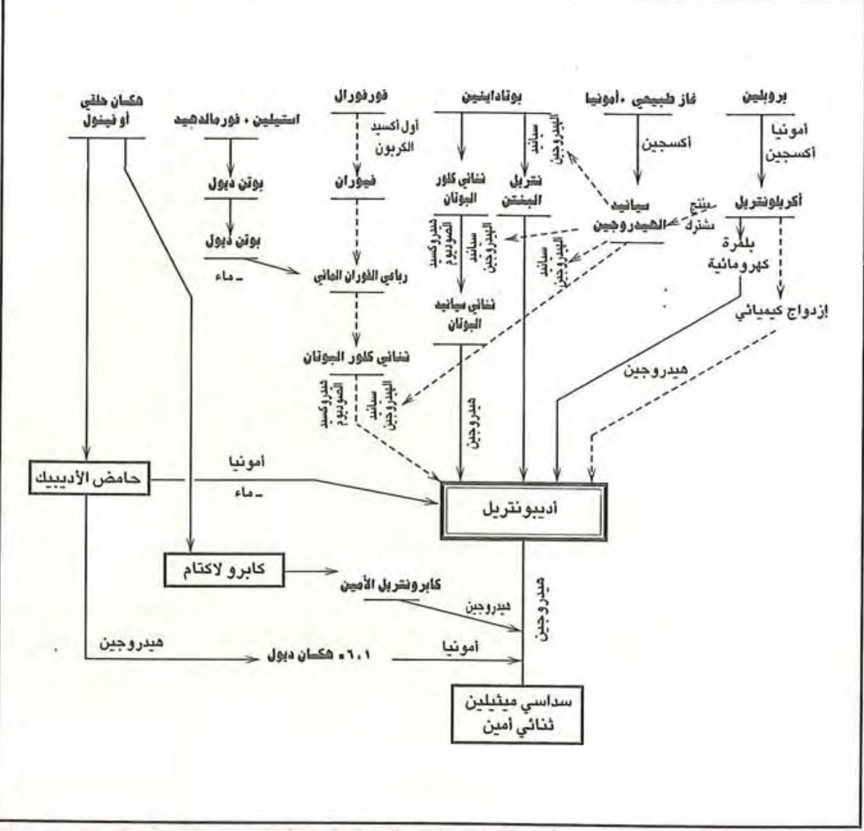
عديدة من مصادر مختلفة ، شكل (٣) . ومثال ذلك إنتاجه من البوتادايين بعملية الكلورة أو بوساطة سيانيد الهيدروجين ، شكل (٤) .

ومن أهم مشتقات الأديبونتريل مادة سداسي ميثيلين ثنائي أمين (Hexamethylene Diamine - HMDA) ، والتي تتميز بأنها مسحوق عديم اللون ، يذوب في الماء ، والبنزين ، والكحول الإيثيلي .

تعد مادة (HMDA) المادة الخام لصناعة النايلون ــ ٦٦ ، ويوضح الجدول (٣) أهم خواصها الفيزيائية .

تنتج مادة (HMDA) بوساطة الهدرجة المحفزة للأديبونتريل في وجود النيكل أو

الكوبالت كمادة محفـزة ، وعند درجة حرارة مـن ١٢٠ إلى ١٧٠°م ، وضغـــط مـن ٢٧٠ إلى ٤٠٠ ضغط جوي ، ويوضح الشكل (٥) مخطـطـاً لتسلسل عمليـات تصنيع مــادة (HMDA) من الأديبونتريل .



● شكل (٣) الطرق الصناعية المختلفة لإنتاج الأديبونتريل

بلاستيك أكريلونتريل - بوتادايئين - ستايرين

أكـريلــونتريل ـ بوتادايئن ـ ستايرين (Ackrelonitrile - Butadiene - Stairine - ABS) عبارة عن مادة بلاستيكيـة تتكون من ثلاثة مـركبـات كيميـائيــة هي الأكـريـونتريل ، والبـوتـادايئن ، والستـايـرين ، التي يمكن بلمـرتها بنـسب متفاوتـة لتعـطي منتجات بلاســــتيكية مختلفة تغطـي تطبيقــات عـديدة لبلاسـتيك (ABS) . ويكون المنتج النهائي من بلاستيك (ABS) إما على شكل حبيبات ملـونة أو غيرملونـة وإما على شكل مسحوق .

يشتق من بــــلاستيك (ABS) أنـــواع مختلفة من البـلاستيك ويرجـع السبب في ذلك إلى إختـلاف نسب مكـونـاتـه ، وإلى إمكانية مزجـه مع مبلمرات أخرى مثل بولي كلوريد الفينيل (PVC) .

يُظهر بلاستيك (ABS) مقاومة حرارية بسبب وجــود الأكـريلــونتريل ، ويكتسب مقاومـة للصدمـات وامتصاصهـا لاحتوائه على البـوتــادايئن ، بينما يـرجع لمعــانـه وصلابته لمادة الستايرين .

رقم	المعــــــــادلـــــة
١	$H\!-\!\overset{H}{C}\!=\!\overset{H}{C}\!-\!\overset{H}{C}\!=\!\overset{H}{C}\!-\!H + C_6H_5\!-\!\overset{H}{C}\!=\!\overset{H}{C}\!-\!H \longrightarrow [CH_2\!-\!\overset{H}{C}\!=\!\overset{H}{C}\!-\!CH_2\!-\!CH_2\!-\!\underset{C_6H_5}{CH}]_n$ بوتادايئين ستايرين مطاط (SBR)
٢	$n[CH_2 = CH\!-\!CH\!=\!CH_2] \xrightarrow{\text{بلمرة}} [-CH_2\!-\!CH\!=\!CH\!-\!CH_2-]_n$ مطاط (PBR)
٣	$H\!-\!\overset{H}{C} = \overset{H}{C}\!-\!\overset{H}{C} = \overset{H}{C}\!-\!H \xrightarrow{\text{كلورة}} CH_2 = CCl - CH = CH_2$ كلوروبرين
٤	$n[CH_2 = CCl - CH = CH_2] \xrightarrow{\text{بلمرة}} [CH_2 - \overset{Cl}{C} = CH - CH_2]_n$ كلوروبرين مطاط (CR)
٥	$H\!-\!\overset{H}{C}\!=\!\overset{H}{C}\!-\!\overset{H}{C}\!=\!\overset{H}{C}\!-\!H + H\!-\!\overset{H}{C}\!=\!\overset{H}{C}\!-\!C\!\equiv\!N \xrightarrow{\text{بلمرة}} [CH_2\!-\!CH\!=\!CH\!-\!CH_2\!-\!CH_2\!-\!\underset{CN}{\overset{H}{C}}]_n$ أكريلونتريل مطاط (NBR)

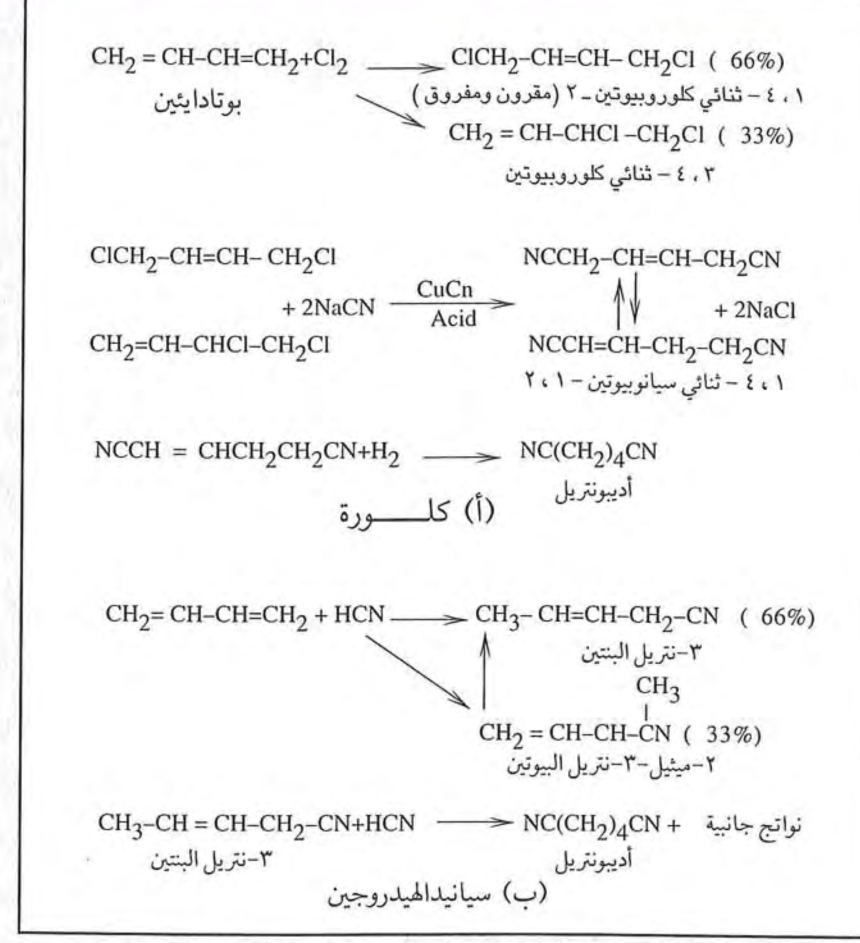
شكل (٢) معادلات التفاعل المستخدمة في إنتاج أنواع المطاط الصناعي

● طرق تحضير (ABS)

يتم إنتاج بـلاستيك (ABS) بوسـاطة ثلاث طرق تجارية وذلك كما يلي : -

* **البلمـرة بـالإستحــلاب :** وتتم هــذه الطريقة على خطوتين هما :

(أ) إنتـاج عصارة المطـاط (Rubber Latex) التي يتم الحصول عليها من مطاط (PBR) أو (SBR) أو (NBR) في مفاعلات خاصة - ذات الدفعـة ، أو مستمرة أو شبـه مستمرة التقليب ــ وتحتـوي العصارة النـاتجة على نسبـة من المطــاط ، والماء تتراوح من ٣٠ ٪ إلى ٥٠ ٪ مطــاط و ٥٠ ٪ إلى ٧٠ ٪ مــاء ،



شكل (٤) خطوات تكوين الأديبونتريل بوساطة الكلورة (أ)، وسيانيد الهيدروجين (ب).

وتؤدي هذه المياه إلى نقص نسبة اللزوجة وبالتالي يسهل خلط المكونات جيداً، وإضافة إلى ذلك تساعد الخواص الحرارية الجيدة للماء على سهولة إنتقال الحرارة عند إجراء التفاعل.

(ب) بلمرة عصارة المطاط في وجود الستايرين، والأكريلونتريل لإنتاج بلاستيك (ABS).

يخضع المنتج بعد الحصول عليه لعمليات تجميع، وترشيح، وتجفيف لتقليل المحتوى المائي إلى الحد المسموح به.

* **البلمرة بالكتلة**: وتتم في وسط من مكونات البلاستيك (أكريلونتريل - بوتادايئين - ستايرين) وليس في وسط مائي كطريقة الإستحلاب السابقة. وتجرى عمليات البلمرة على خليط مكون من: المطاط - عديد البوتادايئين أو أي مطاط يحتوي على الستايرين - والأكريلونتريل، والستايرين وذلك في سلسلة من المفاعلات مستمرة التقليب، وتستخدم بعض المواد المخفضة للتقليل من لزوجة الخليط أثناء التفاعل.

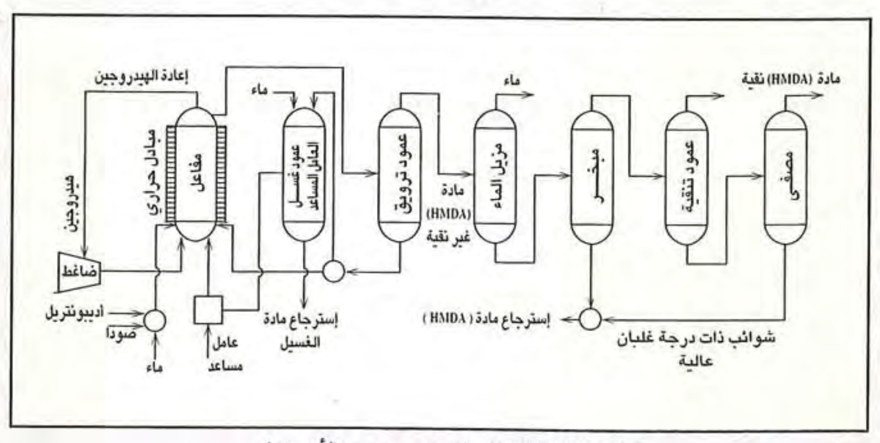
يخضع البلاستيك الناتج إلى عمليات فصل للمكونات التي لم تتفاعل حيث يتم إرجاعها مرة أخرى للمفاعل وتجرى عليها عمليات البلمرة السابقة.

* **البلمرة بالكتلة المعلقة**: وتتم بنفس الخطوات المتبعة في طريقة البلمرة بالكتلة، إلا أنه عندما تصل نسبة تحول مونوميرات الأكريلونتريل والستايرين من ١٥٪ إلى ٣٠٪، يعلق الخليط - المكون من المطاط والمونوميرات غير المتحللة - في الماء (وسط مائي)، ويستمر إجراء التفاعل حتى يتم الحصول على أعلى نسبة تحول للخليط، وبالتالي إنتاج بلاستيك (ABS).

يتم فصل المونوميرات غير المتفاعلة من المنتج قبل إجراء عمليات التصفية والتجفيف، وإرجاعها للمفاعل حيث تجرى عليها عمليات البلمرة السابقة للإستفادة منها للحصول على أعلى مردود من البلاستيك (ABS).

● إستخدامات بلاستيك (ABS)

يستخدم بلاستيك (ABS) في كثير من الصناعات مثل صناعة أنابيب مياه الصرف الصحي، وأجهزة التلفزيون، والأجهزة الكهربائية بكافة أنواعها، والآلات الحاسبة، وحقائب السفر، والأثاث، ولعب الأطفال وغيرها.



شكل (٥) مخطط إنتاج مادة (HMDA) من الأديبونتريل.

المنتجات البتروكيميائية للآيزوبرين

د . ابراهيم محمود النجار

الآيزوبرين (٢ - ميثيل - ١،٣ - بوتادايئين) مركب هيدروكربوني أوليفيني ثنائي الرابطة المضاعفة يتكون من خمس ذرات كربون وثمان ذرات هيدروجين(C_5H_8) ، وهو مركب شديد الفعالية الكيميائية بسبب وجود الرابطتين المضاعفتين .

تم تحضير الآيزوبرين لأول مرة عام ١٨٦٠م من تحطيم المطاط الطبيعي ، ويتم إنتاجه حالياً بعدة طرق صناعية منها طريقة تفاعل الأسيتون مع الأسيتلين ، وتفاعل الآيزوبوتن مع الميثانول ، ونزع الهيدروجين من الآيزوبنتان أو من ٢ - ميثيل -٢ بوتن ، وبلمرة ثنائية للبروبلين تليها عمليات تماكب وتكسير ، (أنظر مقال « المركبات الأليفاتية الأساس »، ص ١٤ من العدد ٢٨ مجلة العلوم والتقنية) .

يستفاد من الآيزوبرين في صناعة العديد من المنتجات البتروكيميائية منها : مطاط الآيزوبرين الصناعي ، والمطاط البيوتيلي ، بالإضافة إلى العديد من الراتنجات ، والبوليمرات الأخرى .

مطاط الآيزوبرين الصناعي

تم اكتشاف تفاعل بلمرة الآيزوبرين لتحويله إلى مطاط صناعي ليشبه ، أو ليضاهي المطاط الطبيعي عام ١٩٠٤م باستخدام محفز زيجلر ($TiCl_4 + Al(OH)_3$) مع ألكيل الليثيوم ، وقد حضر الآيزوبرين مخبرياً لاول مرة من التكسير الحراري لزيت التربنتين ، وثنائي البنتن ، وأصبح ذا أهمية عندما بدأ الحصول عليه من مصادر بتروكيميائية حيث حضر منه المطاط الصناعي (بولي مقرون - ١ ، ٤ - آيزوبرين) .

يمكن للآيزوبرين أن يتبلمر بعضه مع بعض بتفاعلات الإضافة (Addition Reactions) في الرابطة الثنائية ، إما في الوضع المقرون (cis) أي في نفس الجهة ، وإما في المفروق (trans) أي في جهتين مختلفتين .

المطاط الطبيعي والصناعي

يعود اكتشاف المطاط الطبيعي إلى القرن الحادي عشر عندما تم استخدامه لطلاء الملابس لمنعها من البلل ، وتعود تسميته الحالية إلى قدرته على مسح (Rub out) أثار كتابة قلم الرصاص ، وهكذا يتضح أن الإسم مشتق من الكلمة الانجليزية (Rub) التي تعني مسح .

يستخرج المطاط الطبيعي - كعصارة حليبية تتصلب عند تخثرها - من بعض الاشجار الإستوائية من أهمها أنواع وُجدت أول مرة في البرازيل يسمى *(Hevea Brasiliensis)* كإشارة إلى أن البرازيل هي الموطن الأول للمطاط . وتعد ماليزيا في الوقت الحاضر الأكثر إنتاجاً له في العالم .

أشارت التحاليل الكيميائية الفراغية للمطاط الطبيعي إلى أنه عبارة عن بوليمر آيزوبرين مقرون وأن بوليمر آيزوبرين المفروق هو مطاط شبيه بالمطاط الطبيعي يطلق عليه مطاط غوتا برشا (Gutta - Percha) . ويوضح شكل (١) الصيغ البنائية لكل من المطاط الطبيعي والمطاط شبه الطبيعي .

يعد المطاط شبه الطبيعي (مطاط بولي آيزوبرين المفروق) عديم الفائدة في الصناعات المطاطية غير أنه يستعمل بصورة رئيسة في : صناعة كرات الغولف ، وكمادة عازلة للكابلات وغيرها من الصناعات الأخرى ، وعليه يعد المطاط بولي آيزوبرين المقرون هو الأكثر أهمية واستعمالاً في الكثير من المجالات الصناعية .

على الرغم من الاستخدامات العديدة للمطاط الطبيعي إلا أنه - بعد معرفة التركيب الكيميائي له - تمكن العلماء من صناعة مطاط تركيبي (مطاط صناعي) يمكن التحكم في درجة نقاوته ، وصفاته حيث توالت الاختراعات بتصنيع أنواع عديدة لتفي بالاستخدامات المختلفة للمطاط.

ينتج مطاط الآيزوبرين الصناعي ببلمرة الآيزوبرين مع نفسه بوجود مواد محفِّزة وظروف صناعية يمكن التطرق إليها لاحقاً .

$$n\,CH_2 = \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} - CH = CH_2 \xrightarrow{\text{بلمرة}} \left[-CH_2 - \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}} = CH - CH_2 - \right]_n$$

يختلف مطاط البولي آيزوبرين عن المطاط الطبيعي في كثير من الصفات رغم تشابه تركيبهما الكيميائي ، حيث يمتاز مطاط البولي آيزوبرين بأنه أكثر نقاوة ، وأخف لوناً ، ويمكن التحكم في صفاته العديدة من لزوجة ، ومتانة ، ولدانة ، وغيرها حسب دواعي الاستعمال .

إضافة إلى ذلك ، فإنه أقل قساوة حيث يمكن تقسيته بالفلكنة (المعاملة بالكبريت) ، وأكثر قابلية للامتطاط من المطاط الطبيعي

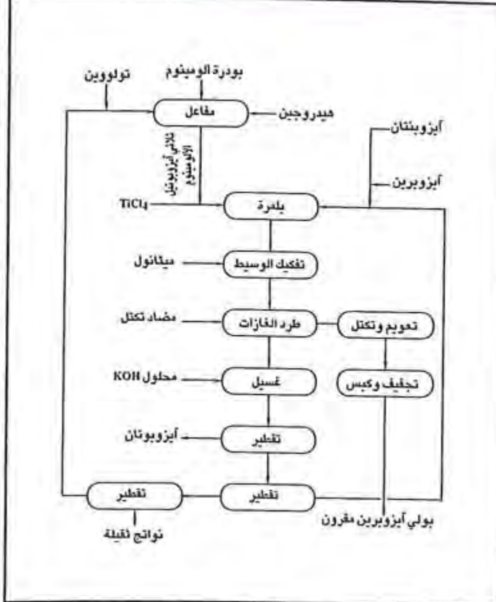
$$\left[\begin{array}{c} CH_3 \quad\; H \\ \diagdown C = C \diagup \\ \diagup CH_2 \quad \diagdown CH_2 - CH_2 \qquad CH_2 - CH_2 - \\ \qquad\qquad\qquad \diagdown C = C \diagup \\ \qquad\qquad\qquad \diagup CH_3 \quad \diagdown H \end{array} \right]_n$$

المطاط الطبيعي بولي آيزوبرين المقرون (cis)

$$\left[\begin{array}{c} CH_3 \qquad CH_2 - CH_2 \qquad H \\ \diagdown C = C \diagup \qquad \diagdown C = C \diagup \\ -CH_2 \quad\; H \qquad CH_3 \quad\; CH_2 - CH_2 - \end{array} \right]_n$$

المطاط شبه الطبيعي بولي آيزوبرين المفروق (trans)

● شكل (١) الصيغ البنائية للمطاط الطبيعي والمطاط شبه الطبيعي .



● شكل (٢) مخطط الحصول على بولي آيزوبرين مقرون.

● مراحل صناعة مطاط الآيزوبرين

تتلخص صناعة مطاط البولي آيزوبرين المقرون ، شكل (٢) ، في المراحل الاتية :

※ تحضير المحفز

يحضر المحفز من المواد التالية : -

١ـ محلول ثلاثي آيـزوبوتيل الألومينوم في التـولـــووين : ويتم تحضيره بتفــاعل مسحوق الألومينوم المحتوي على التيتانيوم على شكل معلـق في التـــولــــووين مع الآيــزوبــوتن في مفـــاعل يحتـــوي على هيـدروجين تحت ضغط ٤٠ ضغـط جـوي ودرجـة حـرارة ١٢٠ْم حيث يتم في المرحلـة الأولى تشكيل ثنائي آيزوبـوتيل الألومينوم ، يليها تكوين ثلاثي آيزوبوتيل الألومينوم .

٢ـ رباعي كلـوريد التيتانيوم : ويتم خلط محلول ثلاثي بوتيل الألـومينوم مع رباعي كلوريد التيتانيـوم المخفض بالتولووين إلى ١٨٪ بنسب مولية (molar) متساوية.

※ البلمرة

تتم البلمرة بإمـرار الآيزوبـرين بنقاوة ٩٩,٧٪ ، بعـد إذابتـه في الآيـزوبتنــات ، وتجفيفه بوساطة أكسيـد الألومينوم الفعّال عبر سلسلـة مـن مفـاعـلات البلمــرة التي تحوي بداخلهـا المحفز المذكـور أعلاه عنـد درجـة ٧ْم ، ويستمـر تفـاعل البلمـرة لمدة معينـة حسب المواصفات المطلـوبـة للمنتج (الـوزن الجزيئي ، واللـزوجـة ، والمتـانـة ، اللدانة وغيرها) ، بعـدها يتم تثبيط التفاعل بإضافة الميثانول إلى مزيج البلمرة .

※ فصل البوليمر

تتم عملية فصل البوليمر بغسل نواتــــــج تفكك المحفِّز من المحلول بـالماء ، ثم إضـافـــة مـواد مثبتـة ، ومقـاومـــة لتأكسـد البــوليمـر في المراحل اللاحقة للفصـل ، بعدها يتم التخلص من الغـازات غير المتفاعلـة بإمرارها عبر بـرج تحرير الغازات ، ومـــن ثـــم تضــاف للبوليمـــر النـــاتج مـــــادة لـــنع تكتل جـــزيئاتـــه مـــثل ستـــيرات الخـــارصـــين (Zinc Stearate) ، يمـرر بعـدها عـبر ضاغط حلزوني لتخفيض مستـوى الرطـوبة فيـه ، وتجفيفه عنـد درجة ١٨٠ْم ، وأخيراً تبريده وحفظه وتعبئته .

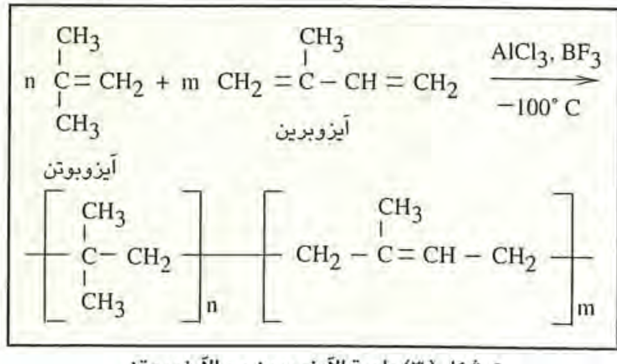
※ إستعادة المذيب

يتم استعـــادة المذيب المحتــــوي على التولووين والآيزوبـرين غير المتفاعل بغسله بمحلول هيـدروكسيد البـوتاس الـذي يبلغ تركيـزه ٢٠٪ في الماء ، تفصل بعدهـا الطبقة الهيدروكربونيه عـن الطبقة المائية بالتركيد (Settling down) تم تقطـــــر الطبقـــــة الهيـدروكربـونيـة على عدة مـراحل لفصل الآيزوبتنات والآيزوبـرين والتولووين ليعاد تدويرهما لعمليـة البلمرة ، وتحضير المحفز مرة أخرى.

المطـــاط البيـوتيلـي

المطـــاط البيــــوتيلي (Butyl Rubber) عبـارة عــــن مبلمر مـــزدوج ناتـج عـن عمليــة بلمـــرة الآيـزوبوتن (٩٦ ـ ٩٩٪) والآيزوبـرين (١ ـ ٤٪) بـوساطـة البلمرة الكاتيونية .

تجـرى البلمـــــرة فـــي درجـــة حـــرارة منخفضـــة (– ١٠٠ْم) بـــــاستعمال وسيـط حامـــض لويـــــس ، شكل (٣) .



● شكل (٣) بلمرة الآيزوبرين مع الآيزوبوتن .

يحضر الآيزوبـوتن بصــورة رئيســـة من غـــــازات التكسير الحراري للنـافثـا ، ومن الآيزوبـوتان . أمـا الآيزوبريـن فإنه يحضر من الهيدروكـربونات الطبيعيـة الناتجة عن التكسير الحراري أو طـرق أخــــرى سبق ذكـرهـا في صنـاعـة مطـاط الآيـزوبـرين الصناعي .

إستخدامات مختلفة للآيزوبرين

يـــــــدخـل الآيزوبرين في صناعات بتروكيميائية أخرى من أهمها مايلي : -

١ـ تصنيع بوليمر مشترك من الستايرين ـ آيزوبرين ـــ ستايرين : ويلـزم فـي عمليـة البلمرة ٠,٧٩ – ٠,٨٨ طن من الآيـزوبرين لكل طن من البــوليمـر ، ويستخــدم هـذا البـوليمر كلـدائن حرارية لدنـة . وكمجس للضغط (حســــاس للضغـط) ولاصق بلاستيكي .

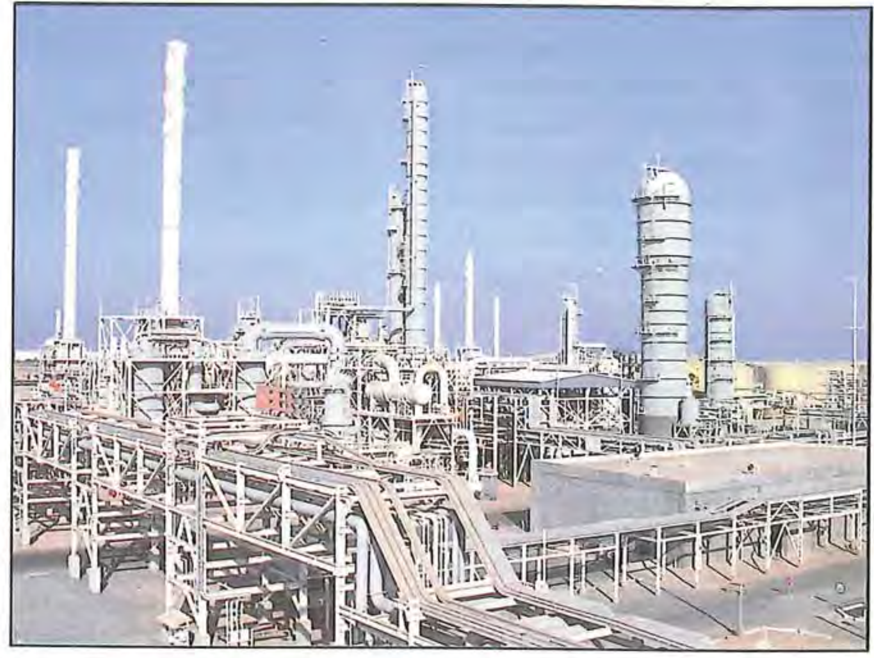
٢ـ الراتنجـــــات الهيدروكربونيـــة (الراتنج البترولي) : وذلك عـن طـــريق بلمـــرة لـلآيـــزويـــرين المنتج من بلمـــرة السايكلـوبنتادايئين مـع محتويـات القطفة المكونـة من خمس ذرات كربون بالإضـافـة إلى مـركبات أخـرى غير مشبعة نـاتجة من عملية تكسير النافثا .

٣ـ بوليمـــر مشـترك مـــن الآيزوبريـن والأستيـون والأستيلـين : وذلك لتكوين مـادة التيـــربين (Terpene) ، ومـن أهــم الـنواتج فـي هـــذا المجـــال مواد المينثول (Menthol) ، والنــــيـــــرول (Nerol) ، واللـــيـــنـــالـــــول (Linalool) ، والسيترونيلال (Citronellal) والجيرانيول ـ نيرول (Geraniol nerol) وغيرها .



ألكيلات البنزين

أ. محمد عتيق الدوسري
أ. سامي عبدالله الفنتوخ



يعد البنـزين (C_6H_6) من أهم المنتجات البتروكيميائية العطرية الأولية المستخدمة لإنتاج العديد من المركبات الوسطية والنهائية الهامة التي تستخدم في العديد من الصناعات البتروكيميائية مثل: صناعة البوليمرات، والألياف الصناعية، والأصبغة، والمنظفات، والمبيدات الحشرية، والدهانات، والمواد الصيدلانية، والمذيبات، وغيرها من الاستخدامات الأخرى.

يتم الحصول على البنزين من مصادر أساس مختلفة من أهمها النفط وذلك من عمليات التشكيل الحفزي للنفثا، والتحليل الحراري للجازولين، وعمليات تفاعلات الهيدروجين، ونزع مجموعة الميثيل والتولووين، والزايلينات.

يستخدم معظم إنتاج البنزين في العالم في إنتاج العديد من المركبات الوسطية وأهمها ألكيلات البنزين مثل إيثيل البنزين، والكيومين، ودوتسيل البنزين، يأتي بعد ذلك من حيث الأهمية نترو البنزين، وبلاماء حمض الماليئيك، وكلوروبنزين، والهكسان الحلقي، وغيرها، وتستخدم لإنتاج العديد من المنتجات البتروكيميائية النهائية. وسيتناول هذا المقال ألكيلات البنزين من حيث خصائصها، طرق تصنيعها، واستخداماتها في الصناعات البتروكيميائية.

صناعة ألكيلات البنزين

تتم صناعة ألكيلات البنزين بوساطة تفاعلات **فريدل ـ كرافتس** التي يتم فيها ألكلة البنزين بأوليفين بوجود محفزات من أحماض لويس (Lewis Acids)، وعوامل مساعدة مثل: أحماض برونستد، أو أكاسيد معدنية، كما تتم الألكلة بإستخدام هاليدات الألكيل، والكحولات، والألكانات بوجود نفس المحفز مع عوامل مساعدة.

تستخدم معظم الطرق الصناعية الحالية الأوليفينات (الألكينات) كعوامل ألكلة، لأنها تعد من أرخص المصادر المتوفرة لعمليات الألكلة صناعياً في الوقت الحاضر.

تتم عملية ألكلة البنزين بوساطة الأوليفين عند ظروف تشغيل متنوعة تعتمد على نوع الأوليفين، والمحفز المستخدمين والمنتج المراد إنتاجه، وتجري على مرحلتين هما:-

* **المرحلة الأولى:** يتم فيها تشكل معقد (Complex) وسطي من المحفز، والأوليفين، على شكل كربونيوم أيون(R^+)، أو معقد مستقطب (Polarized Complex)، أو زوج أيوني بين الأوليفين والمادة المحفزة.

المرحلة الثانية: ويتم فيها تفاعل الكربونيوم أيون، أومعقد المحفز ـ أوليفين مع البنزين، وتستبدل ذرة هيدروجين، أو أكثر من حلقة البنزين بجذر ألكيل.

ومن أهم المحفزات المستخدمة في تفاعلات ألكلة **فريدل ـ كرافتس** للبنزين مايلي:-

* **محفزات هاليدات المعادن (أحماض لويس):** ومنها ثلاثي كلوريد الألومينوم وثلاثي فلوريد البورون، ورباعي كلوريد القصدير وغيرها، ويعد ثلاثي كلوريد الألومينوم من أهم المحفزات المستخدمة صناعياً لإنتاج ألكيلات البنزين بوجود عامل مساعد من كلوريد الهيدروجين.

* **محفزات الأحماض البروتونية (أحماض برونستد):** ومنها حامض الكبريت، وحامض فلوريد الهيدروجين اللامائي، وحامض الفوسفور، وغيرها من الأحماض الأخرى الأقل أهمية، ويعد هذا النوع من المحفزات أقل فعّالية من ثلاثي كلوريد الألومينوم، أو هاليدات المعادن الفعّالة الأخرى، ولذلك يعد أقل أهمية من أحماض لويس.

تجري بعض التفاعلات الثانوية أثناء عملية الألكلة مثل التماكب (التحول الآيزوميري)، وانتقال مجموعة ألكيل بين حلقة بنزين وأخرى، حيث يتشكل أحادي، وثنائي، وثلاثي، ورباعي، وأحياناً خماسي، وسداسي ألكيل البنزين، ويتوقف حدوث مثل هذه التفاعلات بالدرجة الأولى على النسبة الجزيئية للبنزين إلى الأوليفين، وعلى ظروف التفاعل الأخرى.

وللحصول على مردود أكبر من أحادي ألكيل البنزين يعاد تدوير ألكيلات البنزين

العليا إلى المفاعل ثانية ، أو ترسل إلى وحدة التحول الآيزوميري .

إيثيل البنزين

يعد إيثيل البنزين أحد المنتجات البتروكيميائية الوسطية الهامة حيث يستخدم معظم إنتاجه في صناعة الستايرين ، ومن ثم صناعة البولي ستايرين كمنتج نهائي لإستخدامه في الكثير من المجالات الصناعية المتعددة .

● إنتاج إيثيل البنزين

ينتج إيثيل البنزين من تفاعل البنزين مع الإيثيلين بوجود مادة محفزة ، وعامل مساعد كما هو مبين في معادلة التفاعل(١) جدول (١). ومن أهم الطرق الصناعية المستخدمة ـ في الوقت الحاضر ـ لإنتاج إيثيل البنزين مايلي:-

١ ـ طريقة دو (Dow Process) : وتجري بأثيلة البنزين بنسبة جزيئية من البنزين إلى الإيثيلين ١:٢ بوجود محفز من ثلاثي كلوريد الألومنيوم اللامائي ، وكمية قليلة كلوريد الهيدروجين كعامل مساعد .

٢ ـ طريقة مونسانتو (Monsanto process) : ويتم إنتاج إيثيل البنزين فيها بطريقة مستمرة تفاعل البنزين مع الإيثيلين باستخدام كمية قليلة جداً من كلوريد الألومنيوم كمادة محفزة ، وكلوريد الهيدروجين كعامل مساعد في نظام ألكلة سائلة متجانسة عند درجة حرارة ١٤٠ ـ ٢٠٠°م ، وأزمنة تفاعل طويلة ، ويبين الشكل (١) ، طريقة مونسانتو لإنتاج إيثيل البنزين حيث يتم إدخال البنزين الجاف ، والإيثيلين ، والمحفز ، والعامل المساعد بعضها مع بعض وبإستمرار إلى المفاعل ، وبعد إنتهاء التفاعل تتم عملية فصل إيثيل البنزين ، والمنتجات الأخرى التي يعاد تدويرها مرة أخرى للمفاعل .

٣ ـ طريقة حامض الفوسفور الصلب: وتجري فيها عملية الألكلة في الطور الغازي بوجود مادة محفزة (حامض الفوسفور) توضع في طبقة ثابتة من حبيبات داعمة من مادة الكيزلجور (Kieselghur) ، ويجرى التفاعل عند درجة حرارة ٢٠٠ ـ ٢٥٠°م ، وضغط ٣٥ ـ ٦٣ ضغط جوي مع نسبة جزيئية مرتفعة من البنزين إلى الإيثيلين تتراوح مابين ٥:١ إلى ١٠:١ للتقليل من نسبة تشكل إيثيلات البنزين العليا .

٤ ـ طريقة محفز الزيولايت : وتسمى أيضاً طريقة موبيل بدجر (Mobil / Badger) ، وتستخدم فيها مادة محفز صلبة من معدن الزيولايت (Zeolite Clay Mineral) تكون على شكل طبقة ثابتة ، وتجري العملية عند درجات حرارة ٤٠٠ ـ ٤٦٠°م، وضغط يتراوح مابين ١٤ إلى ٢٨ ضغط جوي مع نسبة جزيئية من البنزين إلى الايثيلين مابين ٥ : ١ إلى ٢٠ :١ .

٥ ـ طريقة ألكار (Alkar Process) : وتعتمد على استعمال إيثيلين مخفف بالمقارنة مع الطرق الأخرى ، وعلى استخدام محفز من ثلاثي فلوريد البورون في الطبقة الثابتة عند درجات حرارة ٥٠ ـ ٢٥٠°م ، وضغط ١٤ ـ ٤٩ ضغط جوي مع نسبة جزيئية من البنزين إلى الإيثيلين ٢ : ١ ، ويعد المحفز المستخدم في هذه الطريقة أكثر فعالية من محفز حامض الفوسفور الصلب .

٦ ـ طرق أخرى حديثة: ومنها إجراء عملية الأثيلة اللامتجانسة بإستخدام محفزات من أحماض سائلة عالية النشاط محملة على داعم صلب ، وقد اقترحت محفزات مثل النافيون (راتنجات من الأحماض السلفونية المفلورة وغيرها) ، ولكن هذه العمليات مازالت قيد البحث والتطوير قبل تطبيقها في المجال الصناعي .

● استخدامات إيثيل البنزين:

يدخل إيثيل البنزين كمادة وسطية في كثير من الصناعات البتروكيميائية من أهمها :-

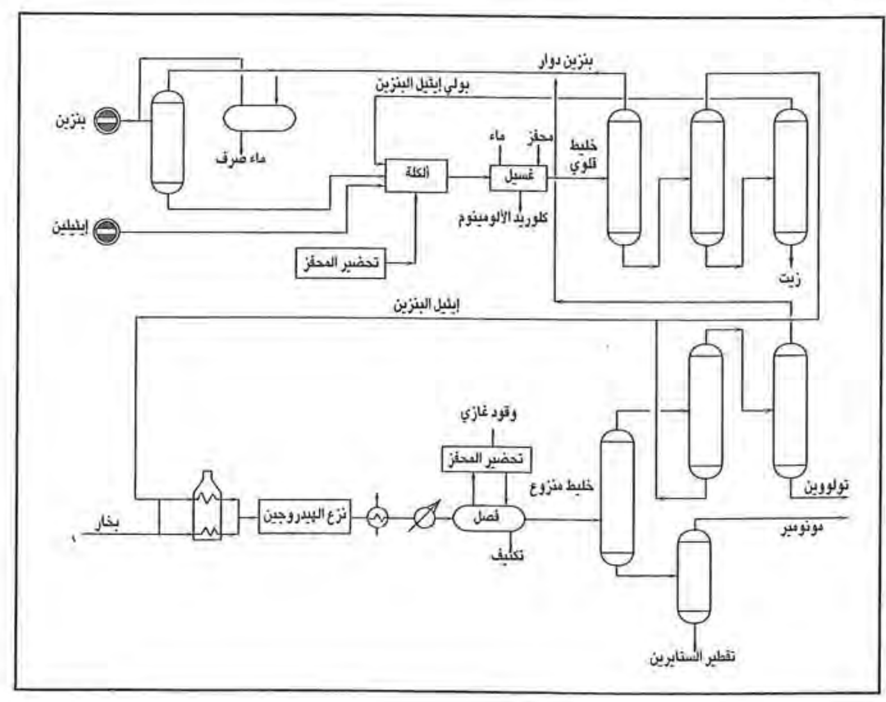
*** الستايرين :** وهو من أهم المونوميرات العطرية الوسطية إذ يستخدم لإنتاج البولي ستايرين ، وبوليمرات مشتركة أخرى .

ويتم إنتاج الستايرين عن طريق نزع الهيدروجين من إيثيل البنزين عند درجة حرارة تتراوح مابين ٦٠٠ إلى ٧٠٠°م ، وتحت الضغط الجوي بوجود مخفز من أكسيد الحديد ، أو أكسيد الكروم ، أو أكسيد الزنك ، معادلة التفاعل(٢) .

ويتم فصل المنتج بوساطة التقطير التجزيئي ، أو التقطير تحت ضغط مخفف (٣٠مليمتر زئبق) عند درجة حرارة ٥٤°م ، ويضاف للمنتج النهائي بعد تنقيته مادة مثبطة من الهيدروكينون لمنع بلمرته أثناء فترة التخزين .

*** البولي ستايرين :** وينتج عن بلمرة الستايرين ، وتعد مادة البولي ستايرين من أهم المواد البلاستيكية الحرارية اللدنة والمستعملة في مجالات متعددة ، وهي مادة صلبة ، هشة ، ذات وزن نوعي منخفض ، وثبات حراري مرتفع ، ودرجة امتصاص منخفضة جداً للماء ، ونقاط انصهار متنوعة .

يستعمل البولي ستايرين في العديد من الصناعات حيث يستخدم في صناعة الأجزاء الداخلية للسيارات ، وأوعية التغليف ، والتجهيزات الكهربائية ، والمفروشات ، والأدوات المنزلية ، ومواد



● شكل (١) طريقة مونسانتو لإنتاج إيثيل البنزين .

الديكور ، وكمادة عازلة للحرارة ، والكهرباء، والصوت ، والأجهزة الإلكترونية ، وغيرها.

● بوليمرات أخرى

يمكن للستايرين أن يتبلمر مع العديد من المونوميرات لإنتاج بوليمرات مختلفة الصفات ، فعلى سبيل المثال ينتج عن البلمرة المشتركة للستايرين مع الأكريلونتريل ، والبوتادايئين بوليمرات صلبة ذات خواص ميكانيكية فائقة الجودة يصنع منها أقلام الحبر ، وقطع المركبات الفضائية ، وغيرها .

الكيومين

يعد الكيومين (آيزو بروبيل البنزين ، أو ٢-فينيل البروبان) من أهم المركبات الهيدروكربونية العطرية المؤلكلة بعد التولوين و إيثيل البنزين حيث يستخدم في إنتاج العديد من المنتجات البتروكيميائية الوسطية ، والنهائية.

عُرف الكيومين عام ١٨٤١م عندما حضر لأول مرة من حامض الكيوميك مع الكلس . أما استحضار الكيومين ومشتقاته بألكلة البنزين بالبروبلين باستخدام ثلاثي كلوريد الألومينوم ، فقد أعلن عنه عام ١٨٩٢م ، وفي عام ١٩١٥م تم استحضاره من النفط ، ويتم في الوقت الحاضر تصنيعه بألكلة البنزين بالبروبلين باستخدام أحماض لويس كما هو مبين في معادلة التفاعل (٣) .

وتجري عملية الألكلة إما في الطور السائل ، أوالغازي وفق الطرق الصناعية التالية :

● طريقة حامض الفوسفور

تعد هذه الطريقة أكثر انتشاراً في العالم، وهي عملية وسطية لامتجانسة ، يستعمل فيها حامض الفوسفور محملاً على مادة داعمة صلبة من نوع الكيزلجور (Kie-selghur) ، وتتم العملية عند درجات حرارة تتراوح ما بين ٢٢٥ إلى ٢٥٠°م ، وضغط ٢٠ - ٢٥ ضغط جوي ، ونسبة جزيئية من البنزين إلى البروبلين (٥:١) ، ويتم فصل الكيومين من نواتج التفاعل بوساطة عملية تقطير عادية ، ويفصل البنزين ، والبروبلين ، ويعاد تدويرها إلى المفاعل مرة أخرى، شكل (٢).

● طريقة كلوريد الألومينوم

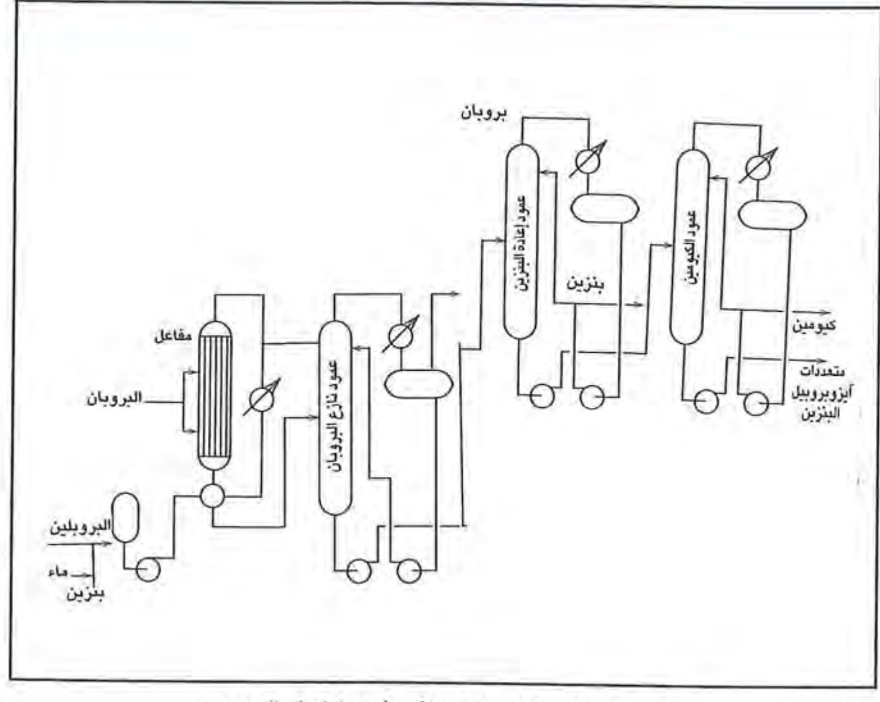
وتجري عملية الألكلة في هذه الطريقة في نظام غير متجانس إذ تكون المواد المتفاعلة عبارة عن نظام ثلاثي الأطوار مكون من معقد المادة المحفزة ، والمزيج الهيدروكربوني السائل ، والبروبلين الغازي ، وتتطلب هذه الطريقة معالجة للقيم (المواد المتفاعلة) ، قبل إدخالها إلى المفاعل بالتجفيف وفصل أجزاء C2 ، C4 من تيار البروبلين الغازي.

ويجري التفاعل عند درجة حرارة تتراوح ما بين ١٠٠ إلى ١٣٠°م ، وضغط ٥ - ٦ ضغط جوي ، وبوجود مادة محفزة من كلوريد الألومينوم في مفاعلات يتراوح عددها ما بين ٢ إلى ٤ مفاعلات ، وعند إتمام التفاعل يتم فصل معقد المادة المحفزة التي تتكون من البنزين ، والكيومين ، وثنائي وثلاثي آيزوبروبيل البنزين عن النواتج.

ولرفع مردود الكيومين - لتكون العملية أكثر إقتصادية - تجرى عملية ألكلة تبديلية (Transalkylation) يتم فيها انتقال ألكيل الآيزوبروبيل بين الجزيئات تحت ظروف الألكلة لمتعددات آيزوبروبيل البنزين بوجود ثلاثي كلوريد الألومينوم ، وكمية زائدة من البنزين عند درجة حرارة معتدلة. كما يتم تحول آيزوميري (تمكيب) للمجموعة الألكيلية حيث يتم انتقال ألكيل الآيزوبروبيل داخل الجزيء نفسه.

● إستخدامات الكيومين

من أهم استخدامات الكيومين : صناعة الفينول ، و α - ميثيل الستايرين ، وحامض التيرفتاليك ، ومن استخداماته الثانوية إنتاج مادة هيدروفوق أكسيد الكيومين وغيرها .



● شكل (٢) طريقة حامض الفوسفور لإنتاج الكيومين .

※ **الفينول** : وتستهلك صناعته أكثر من ٩٠٪من إنتاج الكيومين ، ويعتمد تحويل الكيومين إلى فينول ، وأسيتون على أكسدته - في وسط قاعدي بواسطة الهواء ، أو الأكسجين إلى هيدروفوق أكسيد الكيومين ، ومن ثم تحميض الأخير .

ومن النواتج الثانوية الرئيسة التي تتشكل في خطوة الأكسدة :- الأسيتوفنيون ، وفنيل ميثيل الكربنول ، وميثيل الستايرين ، وعدد من المكونات ذات درجات غليان مرتفعة ، معادلة التفاعل (٤).

يستخدم الفينول في إنتاج العديد من المركبات الكيميائية من أهمها :راتنجات الفينول - فورما لدهيد وثنائي فينول البروبان (البس فينول A) ، والفينولات المثيلة (Methylated Phenols) والكابرو لاكتام ، وملدنات ، وحامض الأديبيك ، وحامض الساليسيليك ، وحامض أسيتل الساليسيليك (الأسبرين) ، ومتعددات ألكيل الفينول ، وثنائي كلورو فينوكسي حامض الخل ، ومتعددات كلور الفينول.

※ **ميثيل الستايرين** :ويسمى أيضاً ١- ميثيل إيثلين البنزين ، ويعد المنتج الرئيس الثاني من الكيومين بالرغم من أنه ينتج كمنتج ثانوي من عمليات إنتاج الفينول ، إلا أن مصدره الأساس هو من عملية نزع الهيدروجين الوسيطة للكيومين بإستخدام البخار ، يستخدم ميثيل الستايرين كبوليمر مشترك

في صناعة الراتنجات.

※ **حامض التيرفثاليك :** ويتم إنتاجه بألكلة الكيومين بوساطة البروبلين لتشكيل أورثو ، وبارا ثنائي آيزوبروبيل البنزين ، وبعدها يفصل بارا ثنائي آيزوبروبيل البنزين عن بقية المركبات بالتجزيء ثم يؤكسد إلى حامض التيرفثاليك .

※ **مادة إضافة للجازولين :** يستخدم الكيومين كمادة إضافة لجازولين الطائرات لتحسين عدد الأوكتان ليصل إلى ١١٠ بدون إضافة مادة رباعي إيثل الرصاص.

دوتسيل البنزين

دوتسيل البنزين (سلفونات ألكيلات بنزين الصوديوم) مركب تتراوح ذرات كربون مجموعة الألكيل فيه ما بين ١٢ - ١٨ ذرة. وهو من أهم المواد البتروكيميائية في صناعة المنظفات في وقتنا الحاضر.

إنتاج دوتسيل البنزين

يتم إنتاج دوتسيل البنزين على ثلاثة مراحل كما يلي :-

※ **المرحلة الأولى :** وهي مرحلة تحضير الأوليفين المستخدمة في الألكلة وإجراء عملية تفاعل الألكلة بين الأوليفين ، والبنزين.

يتم الحصول على الأوليفينات المستخدمة في الألكلة من مصادر متعددة منها :-

※ نزع الهيدروجين من البرافينات (مستخلص من قطفات الكيروسين في الطور الغازي) بوجود محفز من البلاتين أو البلاديوم المحمَّل على الألومينا عند درجة حرارة ٨٥٠°م ، وضغط ٢ ضغط جوي، معادلة التفاعل(٥) .

※ عمليات تكسير الشمع (Wax Cracking) .

※ بلمرة الإيثيلين باستخدام محفِّز زيجلر بعد الحصول على الأوليفين المناسب ، وتتم ألكلة البنزين في الطور السائل عند درجة حرارة تتراوح ما بين ١٠ - ٢٠°م بوجود فلوريد الهيدروجين كمادة محفِّزة.

ومن طرق الألكلة المستخدمة بكثرة في بعض الوحدات الصناعية استخدام كلوروالألكانات كعوامل ألكلة بوجود ثلاثي كلوريد الألومينوم كمادة محفِّزة ، ويجرى التفاعل عند درجة ٤٠°م باستخدام نسبة جزيئية مرتفعة من البنزين إلى كلوريد الألكان لمنع تشكل متعددات ألكيلات البنزين.

※ **المرحلة الثانية :** ويتم فيها سلفنة ألكيلات البنزين بوجود حامض الكبريت (H_2SO_4) أو الأوليوم (SO_3/H_2SO_4) عند درجة حرارة تتراوح مابين ٣٠ إلى ٦٠°م، معادلة التفاعل (٦) .

يمكن إجراء العملية بشكل متقطع أو مستمر حسب ظروف معينة لمنع تشكل ثنائي أو ثلاثي ألكيل البنزين.

ومن طرق السلفنة في الوقت الحاضر استخدام ثلاثي أكسيد الكبريت في الطور الغازي بدلاً من حامض الكبريت، معادلة التفاعل (٧) .

※ **المرحلة الثالثة :** ويتم فيها فصل محلول سلفونات ألكيلات البنزين غير الذائبة في طبقة حامض الكبريت ثم معالجتها بمحلول هيدروكسيد الصوديوم، معادلة التفاعل (٨) .

وأخيراً يجفف المحلول الناتج بالتركيز والتبخير لإستخدامة كمسحوق في صناعة المنظفات.

الرقم	المعادلــة
١	بنزين + $CH_2=CH_2$ (ايثيلين) $\xrightarrow{AlCl_3 - HCl}$ ايثيل البنزين ($C_6H_5CH_2CH_3$)
٢	ايثيل البنزين ($C_6H_5CH_2CH_3$) $\xrightarrow[\text{محفز}]{-H_2}$ ستايرين ($C_6H_5CH=CH_2$) + H_2
٣	بنزين + $CH_3CH=CH_2$ (بروبلين) $\longrightarrow$ كيومين ($C_6H_5CH(CH_3)_2$)
٤	كيومين $\xrightarrow{\text{قلوي}}$ هيدروفوق أكسيد الكيومين ($C_6H_5C(CH_3)_2OOH$) $\xrightarrow{\text{حامض}}$ فينول (C_6H_5OH) + أسيتون (CH_3COCH_3)
٥	$C_{12}H_{26} \xrightarrow{-H_2} C_{12}H_{24}$
٦	$C_6H_5C_{12}H_{25} \xrightarrow{H_2SO_4} C_{12}H_{25}C_6H_4OSO_2H + H_2O$
٧	$C_6H_5C_{12}H_{25} + SO_3 \longrightarrow C_{12}H_{25}C_6H_4OSO_2H$
٨	$C_{12}H_{25}C_6H_4OSO_2H \xrightarrow{NaOH} C_{12}H_{25}C_6H_4OSO_2Na$

● جدول (١) معادلات تفاعل ألكيلات البنزين .

بتروكيميائيات من التولووين والزايلينات

د . إبراهيم محمود النجار

تمثل المركبات العطرية (مركبات البنزين والتولووين والزايلينات ـ BTX) ثقلاً كبيراً في العديد من الصناعات البتروكيميائية ، فعلى سبيل المثال بلغت نسبة العطريات من مجمل صناعة البلاستيك لعام ١٩٦٨م حوالي ٢٥٪ بينما بلغت نسبتها لنفس العام حوالي ٦٢٪ في صناعة المطاط ، و ٧٢٪ في صناعة الخيوط الصناعية .



بالإضافة لذلك تستخدم العطريات كأساس لصناعة الأصبغة ومبيدات الحشائش والفطريات والحشرات والمواد الصيدلانية ولكن بنسب قليلة . سيتناول هذا المقال أهم الصناعات التي تعتمد على التولووين والزايلينات .

التولووين

التولووين (Toluene) سائل متطاير عديم اللون عطري الرائحة قابل للإلتهاب ينتج عن عملية إعادة التشكيل الحفزي للنفثا عن طريق التقطير الآزيوتروبي ، والاستخلاصي ، والإستخلاصي الإدمصاصي بالمذيبات .

توضح إحصائية عام ١٩٧٧ أن نسبة ١٧٪ من التولووين قد تم إستخدامه كمادة بتروكيميائية وسطية في العديد من الصناعات البتروكيميائية . وتستعمل هذه المواد إما كمادة وسطية لعدد من الصناعات أو كمنتج نهائي . ومن أهم هذه المواد وإستخداماتها ، شكل (١) ، مايلي :

● حامض البنزوئيك

ينتج حامض البنزوئيك بأكسدة التولووين في الطور السائل بوجود خلات الكوبالت أو خليط من خلات الكوبالت مع البروم كمادة محفِّزة ، عند درجة حرارة ٤٠٠ْم وضغط ٢٧ ضغط جوي . ويصل المردود من هذه العملية إلى حوالي ٩٠٪ من حامض البنزوئيك .

يستخدم حامض البنزوئيك بصفة رئيسة كمادة مثبتة للألوان في طباعة النسيج ، وفي إعطاء نكهة خاصة للتبغ ، وفي مستحضرات تنظيف الأسنان وفي الأدوية وكمادة مطهرة من الجراثيم ، وفي صناعة النسيج وكمادة وسطية في صناعة اللدائن والراتنجات ، كما يستخدم ملح بنزوات الصوديوم المنتج من حامض البنزوئيك في حفظ المأكولات المعلبة وأشربة الفواكه المختلفة .

ينتج من حامض البنزوئيك كذلك مواد بتروكيميائية هامة تدخل كمواد وسطية في العديد من الصناعات البتروكيميائية ، ومن أهم تلك المواد والمواد المشتقة منها مايلي :-

* **الفينول :** وينتج بأكسدة حامض البنزوئيك بوجود مزيج من بنزوات النحاس والمغنيسيوم كمادة محفزة وذلك عند درجة حرارة ٢٢٠ ـ ٢٤٠ْم في الطور السائل كما هو مبين في المعادلة التالية :-

$$2\,C_6H_5COOH \xrightarrow{Cu^{+2} + \frac{1}{2}O_2} C_6H_5COO-Cu-OOCC_6H_5 \xrightarrow{-Cu^{+}} (COOH)C_6H_4-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$$

$$\xrightarrow{-CO_2} C_6H_5-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5 \xrightarrow{H_2O} C_6H_5COOH + C_6H_5OH$$

فينول

يستعاد الفينول الخام وتجرى له عملية تنقية بوساطة التقطير، ويصل المردود الجزيئي من الفينول إلى ٨٥ ـ ٩٠٪.

يستخدم الفينول في كثير من الصناعات منها: الراتنجات الفينولية والبيسفينول A الذي يستخدم لإنتاج راتنجات الإيبوكسي وبولي كربونات، ويستخدم أيضاً للحصول على حامض الساليسيليك وحامض أستيل الساليسيليك (الأسبرين) وحامض كلوروفينول وثنائي وثلاثي كلورو فينوكسي حامض الخل والإيثيلين والفينولات الهالوجينية وألكيلات الفينول التي تستخدم للحصول على الكابرولاكتام.

● **حامض التيرفثاليك**: ويمكن إنتاجه من حامض البنزوئيك بعد تحويله إلى بنزوات البوتاسيوم التي بدورها تتفاعل مع ثاني أكسيد الكربون عند درجة حرارة ٤٠٠ْم وضغط ٥٠ ضغط جوي بوجود مركبات الخارصين أو أكسيد الكادميوم كمادة محفزة. يعالج ملح البوتاس الناتج من التفاعل بحامض معدني لإنتاج حامض التيرفثاليك وذلك وفقاً للتفاعل:

$$2\,C_6H_5COOK \xrightarrow{CO_2} KOOC{-}C_6H_4{-}COOK + C_6H_6$$

بنزوات البوتاسيوم

$$KOOC{-}C_6H_4{-}COOK \xrightarrow{H^+} HOOC{-}C_6H_4{-}COOH$$

حامض التيرفثاليك

يستخدم حامض التيرفثاليك ومشتقه ثنائي ميثيل تيرفثالات كمادة وسطية في العديد من الصناعات منها إنتاج إستر حامض التيرفثاليك وثنائي جليكول وإسترات أخرى يمكن إستخدامها بوساطة تفاعل التكاثف لإنتاج بوليسترات تستخدم في الألياف الصناعية.

● ثنائي آيزوسيانات التولووين

ينتج ثنائي آيزوسيانات التولووين بطرق مختلفة منها نترجة التولووين للحصول على ٢، ٤ ثنائي نتروتولووين ومن ثم هدرجة الناتج إلى الأمين الموافق والذي بدوره يتفاعل مع الفوسجين ليشكل ثنائي آيزوسيانات التولووين.

يمكن إنتاج ثنائي آيزوسيانات التولووين كذلك بطريقة مباشرة بتفاعل ثنائي نتروتولووين في الطور السائل مع أول أكسيد الكربون بوجود أورثوثنائي كلوروبنزين، وبوجود كلوريد البلاديوم ($PdCl_2$) كمادة محفزة عند درجة حرارة ٢٤٠ ـ ٢٦٠ْم وضغط ٢١ ضغط جوي.

يستخدم ثنائي آيزوسيانات التولووين في العديد من الصناعات البتروكيميائية، وكمادة وسطية في إنتاج البولي يوريثان.

* **البولي يوريثان (الاسفنج الصناعي)**: وينتج بصفة عامة من تفاعل ثنائي آيزوسيانات التولووين مع مركب متعدد الهيدروكسيل مثل: الجليسرولات، والبولي جليكولات، والبولى إيثرات التي من أهمها أكسيد بروبلين ترايول المنتج من الجليسرول وأكسيد البروبلين.

تختلف طرق تحضير البولى يوريثان حسب النوع المطلوب، فعندما يكون النوع المطلوب على شكل رغوة يجب إستخدام الماء ومواد لنفخ الرغوة مثل ثاني أكسيد الكربون مع عامل نفخ إضافي مثل ثلاثي كلور الميثان ومادة من السيليكون للتحكم في الرغوة. أما في حالة البولي يوريثان غير الرغوي فإن الماء ومواد النفخ لا يستخدمان.

يتراوح الوزن الجزيئي للبولي يوريثان حسب متطلبات الإستعمال من ١٠٠٠ إلى ٢٠٠٠ وتتراوح كثافته بين ١ إلى ٦ للبوليمرات اللينة و ١ إلى ٥٠ للبوليمرات القاسية، وتضاف للبوليمر مواد لمقاومة

● شكل (١) التولووين وبعض منتجاته.

الحريق مثل أوكسي كلوريد المغنيسيوم أو أكسيد ثلاثي كلوريد البيوتلين .

يعتمد إستخدام البولي يوريثان حسب نوعه (لين أو صلب) . ومن أهم إستخداماته صناعة المفروشات ومواد العزل ومواد البناء والتغليف والألياف الصناعية والرقائق وصناعة الأحذية وغيرها من الصناعات الأخرى . وتوزع نسبة إستهلاكه حسب النوع كما يلي :

* رغاء لين (٦١٪) .
* رغاء قاسي (٢٤٪) .
* مطاطيات (٧٪) .
* لواصق (٤٪) .
* طلاء سطحي (٤٪) .

● كلوريدات التولووين

تتفاعل مجموعة الميثيل الموجودة في التولووين لتعطي مزيجاً من كلوريد البنزيل ($C_6H_5CH_2Cl$) وكلوريد البنزال ($C_6H_5CHCl_2$) وثلاثي كلوريد البنزو ($C_6H_5CCl_3$) . وتتحدد نسب الخليط بتحديد نسبة الكلور إلى التولووين .

ينتج كلوريد البنزيل بامرار الكلور الجاف عبر المفاعل المحتوى على التولووين عند درجة حرارة ١٠٠ ـ ١٢٠ْم . يجري التفاعل في الطور السائل كما يستخدم الضوء بعض الأحيان كمحفز للتفاعل . يوقف إمداد الكلور عندما تصل كثافة المنتج إلى ١,٢٨٣ حيث تصل نسبة كلوريد البنزيل للكلوريدات الأخرى إلى حدها الأقصى .

يستخدم كلوريد البنزيل لإنتاج فثالات بوتيل البنزيل ($C_4H_9OCOCH_4COOCH_2C_6H_5$) وذلك بعد حلمأته (Hydrolysis) إلى كحول البنزيل .

تستخدم مادة بوتيل البنزيل كمادة ملوّنة وفي صناعة بعض الإسترات المستخدمة في صناعة العطور .

يتفاعل كلوريد البنزيل مع سيانيد الصوديوم لإنتاج سيانيد البنزيل ($C_6H_5CH_2CN$) الذي ينتج منه فينيل حامض الخل ($C_6H_5CH_2COOH$) عن طريق حلمأته ، ويستخدم فنيل حامض الخل في صناعة البنسلين (G) وبعض المواد الصيدلانية الأخرى .

يمكن إستخدام كلوريد البنزال للحصول على البنزالدهيد وثلاثي البنزو للحصول على حامض البنزوئيك .

الزايلينـــــات

الزايلينات (Xylenes) مركبات عطرية سائلة عديمة اللون متطايرة قابلة للالتهاب. توجد على شكل ثلاثة مماكبات (أورثو ـ وبارا ـ وميتا ـ زايلين) حسب مواقع المتبادلات الميثيلية .

تنتج الزايلينات من الجازولين عن طريق إعادة التشكيل الحفزي أو التحلل الحراري . وينجم عن هاتين العمليتين مزيج من الزايلينات تختلف فيه نسبة كل نوع من الزايلينات على عملية الفصل .

تعد عمليات فصل الزايلينات بعضها عن بعض بالتقطير صعبة بسبب تقارب درجات غليانها ، ولكن يمكن فصل ميتا ـ من بارا ـ زايلين بالتبلور التجزيئي أو الإمتزاز الإنتقائي على مادة صلبة ليتم بعدها عملية إستخلاص بالمذيب أو بالتقطير .

تستخدم الزايلينات كمادة وسطية في العديد من المواد الكيميائية التي تدخل في العديد من الصناعات البتروكيميائية . ومن المواد التي يمكن إنتاجها من الزايلينات ومجال تطبيقاتها الصناعية ، شكل (٢) ، ما يلي :ـ

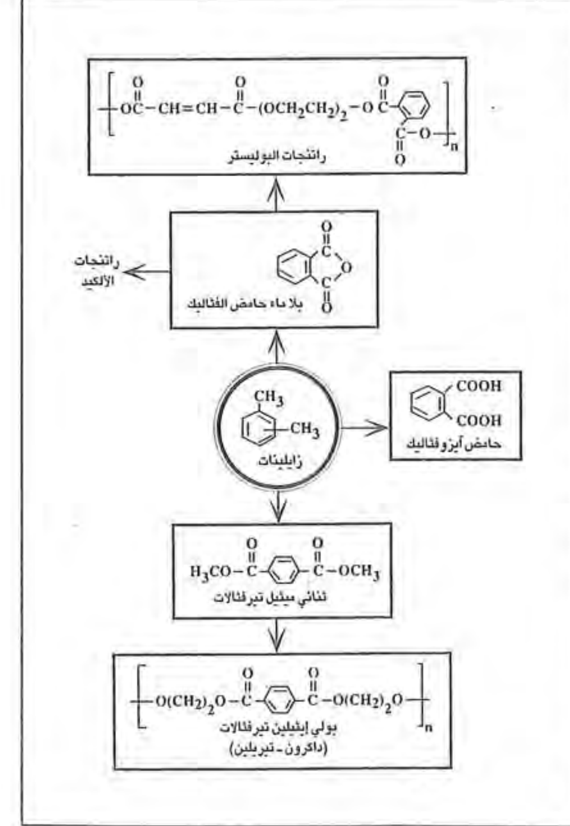
● بلا ماء حامض الفثاليك

يتم تحضير بلاماء حامض الفثاليك ـ في الوقت الحاضر ـ بأكسدة أورثو زايلين في الطور الغازي وذلك عند درجة حرارة ٣٧٠ ـ ٤٠٤ْم وضغط أقل من الضغط الجوي وبوجود مزيج من أكسيد التيتانيوم (TiO_2) وأكسيد الفناديوم (V_2O_5) وأكسيد الأنتموان (Sb_2O_3) كمادة محفزة ، ويبلغ مردود الناتج حوالي ٥٨٥٪ .

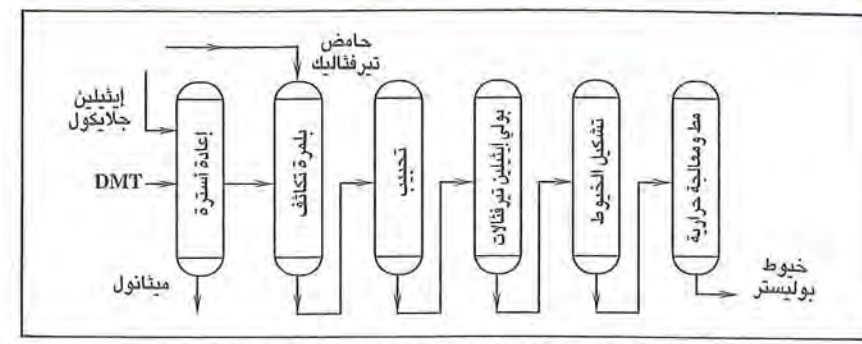
يستخدم حوالي ٥٠٪ من إنتاج بلاماء حامض الفثاليك لإنتاج ملونات لبولي فينيل الكلوريد ، وحوالي ٢٥٪ لصناعة راتنجات الألكيد . ومن إستخداماته الأقل أهمية إنتاج بعض أنواع الأصبغة ، ومعوقات الحريق ، وكعامل تقسية (تشابك) لراتنجات البوليستر والبولي أول بوليستر ومواد معدلات زيت التجفيف .

* **راتنجات البوليستر :** وتصنع بالبلمرة التكاثفية لبلاماء حامض الفثاليك وبلاماء حامض المالئيك مع الجليكول .

تدخل مواد التفاعل في مفاعل للبلمرة مقاوم للأحماض ومزود بخلاط وجهاز تبريد وتسخين . يُبْعد الماء الناتج عن البلمرة بالتقطير الآزيوتروبي مع الزايلين ويراقب سير التفاعل بقياس وضبط الرقم الهيدروجيني واللزوجة ودرجة الحرارة الداخلية للمفاعل . وعند انتهاء التفاعل تبرد صهارة مادة الراتنج حسب صفاته المطلوبة (الرقم الهيدروجيني واللزوجة) ويصب في خلاط بارد ثم تضاف إليه مادة الستايرين



● شكل (٢) الزايلينات وبعض منتجاتها البتروكيميائية .



● شكل (٣) مخطط تشكيل خيوط البوليستر (الداكرون).

المذيب (بنزين، تولووين، أوزايلين) لتحفظ على شكل محلول.

* **الداكرون:** وهو نوع من أنواع البوليستر ويسمى بولي إيثيلين تيرفثالات، وينتج عن تكاثف ثنائي ميثيل تيرفثالات وإيثيلين جليكول.

ينتج ثنائي ميثيل تيرفثالات، شكل (٣)، عن الأكسدة المباشرة للبارازايلين بوجود حامض الآزوت أو الهواء وعندئذ يؤستر بوساطة الميثانول. وتجري عملية بلمرة ثنائي ميثيل تيرفثالات مع الجليكول عند درجة حرارة من ٢٦٠ إلى ٣٠٠°م تحت ضغط منخفض لتشكل سلسلة من البوليمر تحتوي على حوالي ٨٠ حلقة بنزين.

يستخدم الداكرون في صناعة الألبسة وذلك بخلطه مع الخيوط القطنية بنسب مختلفة، والحبال، وخراطيم الحريق، والسيور، وأكياس النوم (Sleeping Bags).

* **راتنجات الألكيد:** وهي عبارة عن بوليمرات متكاثفة تنتج من تفاعلات الأحماض ثنائية أو متعددة الوظيفة مع كحولات ثنائية أو متعددة الهيدروكسيل.

ومن الأحماض المستخدمة في هذا المجال أورثو حامض الفثاليك، آيزوحامض الفثاليك، حامض التيرفثاليك، حامض الماليئيك، حامض الأديبيك وغيرها. أما الكحولات المستخدمة فتشمل الجليسرين، البنتا أرثريتول وغيرها.

تتنوع راتنجات الألكيد وفقاً للمواد الأولية المستخدمة، ومن أهمها: ـ

١ ـ راتنجات ألكيدية خالية من الزيوت.

٢ ـ راتنجات ألكيدية معدلة بالأحماض الدسمة والزيوت النباتية، ومن أنواع الزيوت المستخدمة في التعديل ما يلي: ـ

* زيوت جفوفة مثل زيت الكتان.

* زيوت نصف جفوفة مثل زيت دوار الشمس، زيت الصويا، زيت الصنوبر.

* زيوت غير جفوفة مثل زيت الخروع وزيت الكاكاو.

٣ ـ راتنجات معدلة بالزيوت النباتية (حسب أنواعها المذكورة سابقاً) والراتنجات.

ومن الراتنجات المستخدمة للتعديل الراتنجات الصناعية مثل البولي ستايرين. وتمتاز الراتنجات المعدلة بالستايرين (راتنجات الألكيد الستايرينية) بجفافها ولمعانها الشديدين عند إستخدامها في صناعة الدهانات.

يتم تحضير راتنج الألكيد، بصفة عامة، شكل (٤)، في مفاعل مقاوم للأحماض مزود بخلاط وقابل للتسخين والتبريد بوجود غاز خامل. تبعد النواتج الثانوية للبلمرة (ماء، نواتج تفكك، وبلاماء حامض الفثاليك غير المتفاعل) بطريقة التقطير الأزيوتروبي مع الزايلين ثم بالتقطير الفراغي، ويتم التحكم في سير التفاعل بتغير درجة الحرارة، وتتم مراقبة النواتج بقياس اللزوجة، والرقم الهيدروجيني. ولإنتاج راتنجات معدلة يمكن إضافة مواد التعديل (زيوت نباتية، أحماض دسمة، راتنجات) المطلوبة إلى المفاعل عند درجة بلمرة معينة.

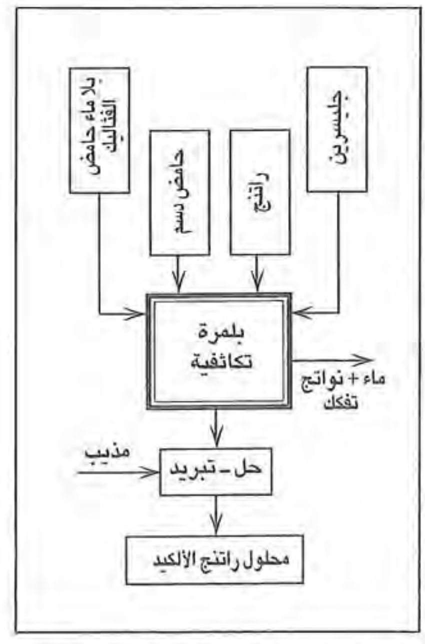
في نهاية التفاعل تبرد الراتنجات وتنتقل إلى جهاز التجميد ويضاف إليها (بنزين، تولووين، أوزايلين) لتحفظ على شكل محلول.

● حامض آيزوفثاليك

يتم إنتاج حامض آيزوفثاليك بأكسدة الميتا ـ زايلين في الطور السائل بإستخدام كبريتيت الأمونيوم [$(NH_4)_2SO_3$]. كما ينتج حامض أيزوفثاليك بأكسدة مزيج من الزايلينات في الطور السائل بوجود حامض الخل كمذيب. ويجرى التفاعل عند درجة حرارة ١٨٠°م وضغط ٢٥ ـ ٣٠ ضغط جوي، ويصل المردود من هذا التفاعل حوالي ٨٠٪ من حامض آيزوفثاليك.

يستخدم حامض الآيزوفثاليك في تحضير بولي إستر ويمتاز عن الأنواع المحضرة من بارا ـ وأورثو ـ زايلين بقساوته ومقاومته العالية للحت والتشقق وعدم قابليته للتجعد.

تعد الخيوط الصناعية والأغشية البلاستيكية والبلاستيك المقوى بالزجاج من أهم إستخدامات حامض الآيزوفثاليك. إضافة لذلك يدخل حامض الآيزوفثاليك مع حامض التيرفثاليك و ١، ٤ ـ حلقي ثنائي الميثانول في صناعة بلاستيك حراري يسمى كودار (Kodar) يستعمل في التغليف القابل للتقصف.



● شكل (٤) مخطط تحضير راتنجات الألكيد.



طيف الكتلة

إعداد : د . عدلي فضل العطار

يعد جهاز طيف الكتلة من أهم أجهزة التحليل الكيميائي ، حيث يعطي معلومات ممتازة عن بنية المركبات الكيميائية ، وتقدير الأوزان الجزيئية بدقة عالية جداً ، ومن ثم استنتاج الصيغة الجزيئية ، والبنائية للمركبات .

تم استخدام جهاز طيف الكتلة لأول مرة عام ١٩٤٠م . من أجل تحليل المركبات الكيميائية ، ومنذ ذلك الوقت حتى وقتنا الحاضر تم تطوير الجهاز لتحسين وزيادة حساسيته ودقته.

تطبيقات الجهاز

يستخدم الجهاز في الكيمياء التحليلية ، والحيوية ، والعضوية ، وغير العضوية ، ويعد مهماً جداً في التحليل الكيفي للمركبات العضوية ، والعضو معدنية (التي تحتوي على معادن) ، كما يستخدم في المركبات الأيونية لتقدير العناصر الفلزية واللافلزية ، وكذلك في تحليل السبائك خاصة عند اقتران جهاز طيف الكتلة مع جهاز ازدواج البلازما الحاث (ICP) الذي يستخدم في التحليل الكيفي ، والكمي .

وبصورة عامة يمكن استخدام الجهاز في تحليل جميع المركبات القابلة للتطاير ، ومعظم المركبات غير القابلة للتطاير التي يتراوح وزنها الجزيئي من ٢٠ إلى ١٠٠٠ وحدة وزنية جزيئية ، كما يمكن الحصول على معلومات جيدة عن الجزيئات الكبيرة التى يصل وزنها الجزيئي إلى حوالي عشرة آلاف وحدة وزنية جزيئية .

أجزاء الجهاز

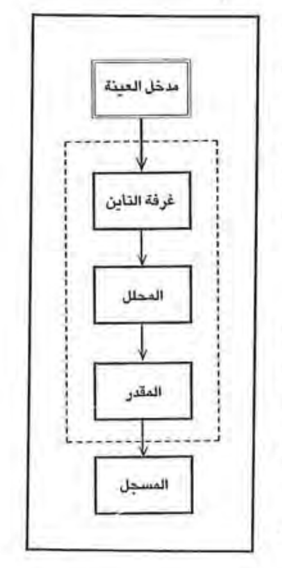
يتألف جهاز طيف الكتلة ، شكل (١) من أجزاء داخل غرفة التفريغ (Vaccum Chamber Room) هي غرفة التأين والمحلل ، والمقدر ، وأجزاء خارجها هي مدخل العينة (مقدمة الجهاز) ، والمسجل (مؤخرة الجهاز) ، ويمكن تفصيل تلك الأجزاء في مايلي :

١ ـ مدخل العينة

مدخل العينة (Sample Inlet System) مكان لإدخال العينة سواء كان في "أجهزة الكروماتوجرافيا الغازية (GLC) " أو "ذات الأداء العالي (HPLC) " ، ويتم فيه تحويل المادة المراد تحليلها إلى الحالة الغازية بوساطة التسخين اعتماداً على طبيعتها ، فإن كانت قابلة للتطاير فإنها تسخن من ٢٠٠ إلى ٣٠٠°م ، أما إن كانت غير قابلة للتطاير فإنها تسخن إلى درجة ٤٠٠°م.

٢ ـ غرفة التأين

غرفة التأين (Ionization Chamber) مكان يحدث فيها تأين العينة بإمرار شعاع من الإلكترونات بطاقة قدرها ٥٠ إلى ٧٠ إلكترون فولت ، تكفي لتأينها وتكسرها إلى قطع صغيرة (Fragments) شظايا الأيون الجزيئي. (Molecular ion) الذي ينتج عن تأين الجزىء الأم .



● شكل (١)

٣ ـ المحلل

المحلل (Analyzer) عبارة عن غرفة تندفع إليها الإلكترونات من غرفة التأين حيث يحدث فصل ، وتصنيف الأيونات الناتجة تبعاً للعلاقة النسبية بين كتلتها وشحنتها الكهربية(M / e) .

من أنواع المحلل الأكثر استخداماً " رباعي الأقطاب (Quadrupole) " ويتكون من أقطاب معدنية من الفولاذ توضع بشكل رباعي بحيث تكون شحنتها متساوية ولكل قطبين متقابلين شحنة موجبة (A , B)أو سالبة(C, D) ، شكل (٢) ، تتصل الأقطاب بمصدر كهربائي آخر بذبذبات الراديو .

٤ ـ المقدر

المقدر (Detector) غرفة تقدير كهربائي تحوى مضخم إلكتروني (Electron Multiplier) لتقوية الإشارات الكهربائية الناتجة من المحلل ، وتسجيلها كأطياف.

ومما يجدر ذكره أن الأجهزة القديمة كانت تستخدم صفيحة تصوير

● شكل (٢)

فوتوغرافية تتعامد مع مستوى الأيونات لتصويرها على شكل حزم ضيقة حيث تمثل كثافة هذه الحزمة عدد الأيونات التي تصل إلى الصفيحة ، ومن ذلك اشتق اسم "جهاز طيف الكتلة (Spectrograph) " ومازال الاسم شائعاً له في الوقت الحاضر رغم تغير طريقة التقدير إلى طريقة التقدير الكهربائي.

٥ ـ المسجل

المسجل (Recorder) جهاز لتوضيح النتائج على شكل خطوط طيفية متمايزة للأيونات المختلفة على ورقة التسجيل ، ويوضح شكل (٣) مثالاً لتسجيل نتائج طيف الكتلة للأكتان النظامي حيث يكون طيف الأيون الأم ١١٤ ، كما تشاهد خطوط طيف رئيسية (٩٩ ، ٨٥ ، ٧١ ، ٤٣ ، ٢٩ ، ١٥) ، يكون الفرق بين كل خط طيف والطيف الذي يليه ١٤ ، ويمثل ذلك الفرق الأيون (CH_2) الذي يبلغ وزنه الجزيئي ١٤، ومن ذلك يُستنتج أن المركب اليفاتي يحتوي على هيدروجين وكربون فقط.

كيفية عمل الجهاز

عند وصول المادة الكيميائية إلى غرفة التأين نتيجة تسليط شعاع من الإلكترونات تتراوح طاقته من ١٠ إلى ١٥ إلكترون فولت تفقد الجزيئات العضوية إلكتروناً واحداً ، ويتكون بالتالي الأيون الجزيئي ، ويسمى الأيون الأم (M^+) ، ويمكن ملاحظة ذلك من الطيف والعلاقة بين (M / e) لإعطاء الوزن الجزيئي الدقيق ، وليس التقريبي .

ومما يجدر ذكره أن حوالي ٩٠٪ من المركبات الكيميائية تعطي الجزيئي الأم.

عندما تزداد الطاقة إلى حوالي ٧٠ إلكترون فولت تبدأ الأيونات الجزيئية في التفكك إلى شظايا مختلفة ، ذات خطوط طيفية ، تمثل كتلاً لها علاقة بكتلة الأيون الأم ، ومن هذه المعلومات يمكن معرفة الصيغة الجزيئية للمركب المراد تحليله .

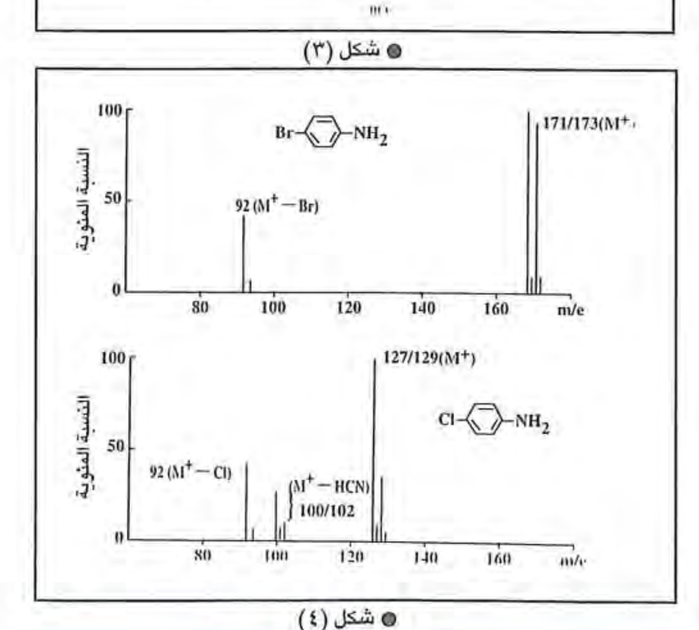
طرق التحليل الطيفي

يمتاز جهاز طيف الكتلة بالقدرة على تسجيل الأيونات التى تنشأ من الجزىء المحتوى على نظير ، أو أكثر من النظائر الثقيلة للذرات المكونة لهذا الجزىء ـ شكل (٤) ـ لتظهر خطوط طيفية لها علاقة (M/e) مطابقة للأيون الأم (M^+) والأيون الأم (M^{+2}) .

يحتوي الجدول (١) بعض العناصر التي قد توجد في المركبات العضوية ، ويلاحظ أن بعض العناصر لها نظير واحد فقط ، والبعض الآخر له أكثر من نظير ، ويوضح الجدول أن أكثر هذه النظائر وفرة في الطبيعة أخفها كتلة ، ولهذا فالجزىء الأم يتألف من أكثر النظائر وفرة.

عند تحليل مركب عضوي مثلاً ينشأ في طيف الكتلة العديد من الخطوط الطيفية يمثل كل منها شظية خاصة ؛ تختلف في كثافتها النسبية وفقاً لوفرتها ، ويسمى الخط الطيفي الأكثر كثافة في الطيف "بالخط الطيفي الأساس" وتكون نسبته ١٠٠٪ ، وإليه تنسب كثافة الخطوط الطيفية الأخرى الموجودة بالطيف ، وتعرف هذه "بالخطوط السائدة" التي يجب أن تؤخذ بعين الاعتبار في تفسير النتائج . ويلاحظ كذلك أن كل خط طيفي محاط بخطوط طيفية أخرى أقل كثافة ، ويوضح الجدول (١) نسبة خط الطيف لمعظم النظائر الأكثر شيوعاً في المركبات الكيميائية، وبصورة عامة تكون نسبة كثافة طيف النظير الأقل كتلة حوالي ١٠٠ ٪ ، بينما تقل كثافة طيف النظير الأكثر كتلة ، ومن أمثلة ذلك : تبلغ كثافة الكلور ٣٥ حوالي ١٠٠٪ ، بينما تبلغ كثافة الكلور ٣٧ حوالي٣٣٪ ، شكل (٤).

● شكل (٣)



● شكل (٤)

العنصر	الكتلة	الوفرة الطبيعية (٪)	نسبة خط الطيف (٪)
الهيدروجين ^{1}H	١,٠٠٧٨٣	٩٩,٩٨٥	١٠٠,٠٠٠
^{2}H	٢,٠١٤١٠	٠,٠١٥	٠,٠١٦
الكربون ^{12}C	١٢,٠٠٠٠٠	٩٨,٩٠٠	١٠٠,٠٠٠
^{13}C	١٣,٠٠٣٣٥	١,١٠٠	١,٠٨٠
النيتروجين ^{14}N	١٤,٠٠٣٠٧	٩٩,٦٤٠	١٠٠,٠٠٠
^{15}N	١٥,٠٠٠١١	٠,٣٦٠	٠,٣٦٠
الفلور ^{19}F	١٨,٩٩٨٤١	١٠٠,٠٠٠	١٠٠,٠٠٠
الفوسفور ^{31}P	٣٠,٩٧٣٧٦	١٠٠,٠٠٠	١٠٠,٠٠٠
الكلور ^{35}Cl	٣٤,٩٦٨٨٥	٧٥,٨٠٠	١٠٠,٠٠٠
^{37}Cl	٣٦,٩٦٥٨٩	٢٤,٢٠٠	٣٢,٧٠٠
البروم ^{79}Br	٧٨,٩١٨٣٥	٥٠,٥٠٠	١٠٠,٠٠٠
^{81}Br	٨٠,٩١٦٣٤	٤٩,٥٠٠	٩٧,٥٠٠

● جدول (١) نسبة بعض نظائر العناصر في الطبيعة وكتلتها ونسبة خطوط الطيف

مصطلحات علمية

● منشطات **Activators**
مواد كيميائية تضاف إلى المادة المحفزة لزيادة نشاطها، أو انتقائيتها، أو ثباتها.

● مواد مانعة للتجمد **Antifreeze**
سوائل تتجمد عند درجات حرارة منخفضة تستعمل في تبريد المحركات، وفي الوحدات التي تعمل في ظروف ذات درجات حرارة منخفضة.

● مركب مانع الخبط **Antiknock Compound**
مادة كيميائية تضاف بكميات قليلة (أقل من ١٪) إلى وقود المحركات التي تشتعل بالشرارة الكهربائية لخفض قوة الاحتراق الإنفجاري (الخبط) فيها.

● موانع الأكسدة **Antioxidizers**
مواد تمنع، أو تبطىء الأكسدة بالأكسجين الجزيئي، ومن أهمها الفينولات والأمينات العطرية وغيرها، وهي تستخدم في صناعة المطاط، ولحفظ الدهون، كما تضاف إلى وقود المحركات وغيرها من الإستخدامات الأخرى.

● حفز (وساطة) **Catalysis**
تغير سرعة التفاعل بوجود مواد محفزة. يكون المحفزّ إما إيجابياً عندما تزداد سرعة التفاعل، وإما سلبياً عندما تنخفض السرعة، أو يتوقف التفاعل تماماً.

● توازن كيميائي **Chemical Equilibrium**
توازن حركي في التفاعلات العكوسة حيث تصبح عنده سرعة التفاعل المباشر مساوية لسرعة التفاعل العكسي، ولا تتغير تراكيز المواد المتفاعلة مع الزمن، وفي حالة التوازن الكيميائي تكون النسبة بين تراكيز المواد المتفاعلة ثابتة في درجة الحرارة المعطاة.

● كلورة **Chlorination**
عملية إدخال الكلور في المركبات العضوية واللاعضوية.

● غاز فرن الكوك **Coke-oven Gas**
غاز ينتج من عملية تكويك الفحم، ويتألف من الميثان، والهيدروجين، وأول اكسيد الكربون، ويحتوي على شوائب أخرى غير قابلة للإحتراق مثل: ثاني اكسيد الكربون، والأمونيا، والنيتروجين.

● روابط مضاعفة اقترانية
Conjugated Double Bonds
رابطتان مضاعفتان أو أكثر تفصل بينهما رابطة أو روابط أحادية بسيطة.

● بوليمر مشترك **Copolymer**
بوليمر مختلط، ينتج عن بلمرة مادتين أو أكثر (مونوميرات) يكون له خصائص مختلفة عن أي بوليمر يُنتج منه، ومثال ذلك البوليمر المشترك بين خلات البولي فينيل - وبلا ماء حامض الفثاليك.

● نزع الألكيل **Dealkylation**
نزع مجموعات الألكيل من جزيئات المركبات العضوية.

● نزع الماء **Dehydration**
هي العملية التي يتم فيها تفاعل نزع الماء من جزيئات المركبات الكيميائية.

● نزع الهيدروجين **Dehydrogenation**
هي العملية التي يتم بها نزع الهيدروجين من المركبات بوجود مواد محفزة.

● تقطير تجزيئي **Fractional Distillation**
عملية فصل المخاليط السائلة إلى أجزاء مستقلة تغلي في مجالات معينة من درجة الحرارة. ويتم هذا الفصل بالتبخير ثم التكثيف.

● إماهة **Hydration**
مصطلح مشتق من الكلمة اليونانية (Hydro) وتعني عملية ضم جزيئات الماء إلى الجزيئات أو الأيونات الأخرى.

● حلماة (حلمهة) **Hydrolysis**
مصطلح مشتق من كلمتين يونانيتين (Hydro) وتعني الماء، و (Lysis) وتعني تفكك أو تحلل، وهي تفاعل المواد مع الماء وتشكل مركبات مختلفة نتيجة لذلك.

● مثبطات (موانع) **Inhibitors**
مواد تبطيء، أو توقف سير التفاعلات الكيميائية كالأكسدة، والبلمرة، وتآكل الفلزات، وغيرها.

● مونومير **Monomer**
المادة الأولية في صناعة البوليمرات. وتقوم بهذا الدور جميع المركبات التي يمكن أن تتبلمر نظراً لأحتوائها على روابط ثنائية، وثلاثية، أو مجموعات الدهيدية، أو هيدروكسيلية، وتشكل درجة نقاوة المونومير عاملاً أساس في عملية إنتاج البوليمرات.

● أورثو -، ميتا -، بارا
Ortho -, Meta -, Para
اسماء مشتقة من الكلمات اليونانية (Ortho) وتعني مباشر أو مستقيم وميتا (Meta) وتعني بعد أو بين وبارا (Para) وتعني مقابل وهي بوادىء تستعمل في الكيمياء العضوية للدلالة على وضع بديلين متساويين أو مختلفين بنسبة بعضهما الى بعض في الحلقة البنزينية. وفي الكيمياء اللاعضوية (المعدنية) تضاف البادئتان أورثو وميتا إلى أسماء الأحماض التي تختلف فيما بينها بنسبة المجموعات الهيدروكسيلية الموجودة فيها، حيث تضاف البادئة أورثو - عندما تكون هذه النسبة أكبر مايمكن، وتضاف البادئة ميتا - عندها تكون أصغر مايمكن.

● تكاثف متعدد **Polycondensation**
عملية يتم فيها الحصول على بوليمرات، وتعتمد على تفاعلات الإستبدال، وهي نزع الماء بين المجموعات الوظيفية للمواد المتفاعلة (مونوميرات).

● لدائن (مواد بلاستيكية) **Plastics**
مواد تحضر من البوليمرات الطبعية أو الإصطناعية. وتستخدم في الكثير من الصناعات.

● تفكك حراري **Pyrolysis**
تفكك المركبات العضوية المعقدة، وتحولها إلى مركبات أبسط في درجة حرارة عالية. ويتضمن التفكك أيضاً تفاعل تكاثف وتماكب.

● جذر، شق **Radical**
مجموعة من الذرات تنتقل عادة أثناء التفاعلات الكيميائية من مركب إلى آخر دون أن يطرأ عليها أي تغيير. وتتمتع الجذور وهي في حالة حرة بتكافؤ حر (الكترون وحيد) ويكون لها فترة عمر قصير جداً نظراً لنشاطها وقدرتها التفاعلية الكبيرة.

● السيليكاجل **Silica Gel**
مادة هلامية مجففة من أكسيد السيليكون (SiO_2) يحضّر بإضافة حامض كلوريد الماء أو حامض الكبريت إلى محلول سيليكات الصوديوم. وتعد السيليكاجل مادة ماصة ذات بنية شعرية فعّالة تستعمل من أجل امتصاص أبخرة الماء والكحول والاسيتون والبنزين وغيرها من السوائل العضوية.

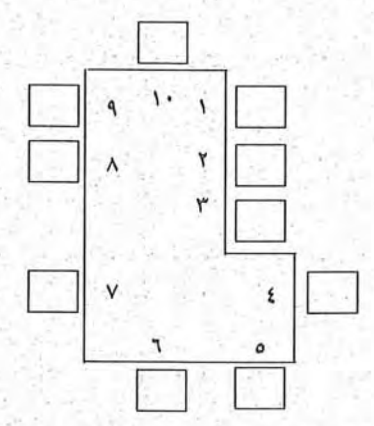
● مواد فعالة سطحياً **Surfactants**
مواد تخفّض التوتر السطحي على السطح الفاصل بين سائلين، أو بين سائل وغاز. تستخدم في التعويم، وتحضير المستحلبات وغيرها.

(*) المصدر: البنك الآلي السعودي للمصطلحات (باسم) مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية



مقعد الأستاذ أحمد

أقام أحدهم وليمة عشاء بمناسبة عودة الأستاذ أحمد من السفر حيث كان عدد الجالسين على مقاعد المائدة عشرة أشخاص بما فيهم الداعي ، وكان خمسة منهم يرتدون الغترة البيضاء وخمسة منهم الغترة الحمراء (الشماغ) فإذا علمت أن المقاعد رتبت على منضدة الأكل بالشكل التالي :



فإذا كانت لديك المعلومات التالية :

١- كل رجل يرتدي غترة حمراء أمامه رجل يرتدي غترة بيضاء.

٢- الداعي يجلس على الكرسي رقم (١) وأمامه رجل يرتدي غترة حمراء.

٣- لا يجلس رجل يرتدي غترة بيضاء بين رجلين يرتديان غترة حمراء.

٤- الأستاذ أحمد يجلس بين رجلين يرتديان غترة بيضاء.

السؤال :- على أي مقعد من المقاعد كان يجلس الأستاذ أحمد ؟

حل مسابقة العدد الثامن والعشرين

(الرقم المفقود)

لمعرفة الحل لابد من إيجاد القيم المحتملة للحرف (ج) وذلك من قيم الحروف (د) و (ن) و (م) ثم يتم التأكد من امكانية أو عدم امكانية حمل (١) من جمع (ب+ب).

[أولاً] : حيث انه في الغالب (١) قد حمل من جمع (ج+ج) فإن قيمة الحرف (د) تساوي (٩) والحرف (ن) تساوي (١) والحرف (م) تساوي (صفر) وعليه فإن قيمة الحرف (ج) أكبر من (٤).

[ثانياً] : إذا كانت قيمة الحرف (ج) تساوي (٥) فإن قيمة الحرف (ل) إما (صفر) أو (١) ولكن في المعطيات أُشير إلى أن كل حرف يمثل رقماً

يختلف عن الأرقام التي تمثلها الحروف الأخرى ، وعلى ذلك فإن قيمة الحرف (ج) لاتساوي(٥).

[ثالثاً] : بناءاً على ما سبق فإن قيمة الحرف (ج) هي (٦) أو (٧) أو (٨) وعليه فإن الإحتمالات لقيمة الحرف (ل) هي (٢) أو (٣) في حالة أن قيمة الحرف (ج) تساوي (٦) وقيمة الحرف (ل) هي (٤) و (٥) في حالة أن قيمة الحرف (ج) تساوي (٧) وقيمة الحرف (ل) هي (٦) و (٧) في حالة أن قيمة الحرف (ل) تساوي (٨) ، وعلى ذلك فإن هناك ستة إحتمالات لحالات الجمع هي :-

(١) أ ب ٩٦
+أ ب ٦
ق ك ١٠٢

(٢) أ ب ٩٦
+أ ب ٦
ق ك ١٠٣

(٣) أ ب ٩٧
+أ ب ٧
ق ك ١٠٤

(٤) أ ب ٩٧
+أ ب ٧
ق ك ١٠٥

(٥) أ ب ٩٨
+أ ب ٨
ق ك ١٠٦

(٦) أ ب ٩٨
+أ ب ٨
ق ك ١٠٧

[رابعاً] : في الإحتمالات الستة لحالات الجمع المذكورة في (ثالثاً) يتضح أن الإحتمال (١) و (٣) و (٥) لم يحمل أي رقم في جمع (ب+ب) وفي هذه الحالة فإن قيمة الحرف (ب) لابد وأن تكون أقل من (٥) أما الإحتمالات (٢) و (٤) و (٦) فإن قيمة جمع (ب+ب) ينتج عنها حمل (١) ولذلك فإن قيمة الحرف (ب) لا بد وأن تكون أكبر من (٤).

[خامساً] : بناءاً على المعلومات المتوفرة في "رابعاً" هناك خمسة عشر إحتمالات لحالاً الجمع هي :-

(١) ٩٦٢أ
٦٢أ+
ق١٠٢٧

(٢) ٩٦٤أ
٦٤أ+
ق١٠٢٨

(٣) ٩٦٧أ
٦٧أ+
ق١٠٣٤

(٤) ٩٦٧أ
٦٧أ+
ق١٠٣٥

(٥) ٩٦٨أ
٦٨أ+
ق١٠٣٧

(٦) ٩٧٢أ
٧٢أ+
ق١٠٤٥

(٧) ٩٧٣أ
٧٣أ+
ق١٠٤٦

(٨) ٩٧٦أ
٧٦أ+
ق١٠٥٢

(٩) ٩٧٦أ
٧٦أ+
ق١٠٥٣

(١٠) ٩٧٨أ
٧٨أ+
ق١٠٥٦

(١١) ٩٨٢أ
٨٢أ+
ق١٠٦٤

(١٢) ٩٨٢أ
٨٢أ+
ق١٠٦٥

(١٣) ٩٨٣أ
٨٣أ +
ق١٠٦٧

(١٤) ٩٨٦أ
٨٦أ+
ق١٠٧٢

(١٥) ٩٨٦أ
٨٦أ+
ق١٠٧٣

[سادساً] : إذا نظرنا إلى حالات الجمع الواردة في "خامساً" نجد أن احدى عشرة حالة لا يمكن قبولها لإنه يوجد على الأقل رقمين مفقودين أما الأربع حالات المقبولة فهي الآتي :-

(٦) ٩٧٢٨
٧٢٨+
١٠٤٥٦

(٨) ٩٧٦٤
٧٦٤ +
١٠٥٢٨

(١٠) ٩٧٨٢
٧٨٢+
١٠٥٦٤

(١٥) ٩٨٢٧
٨٢٧+
١٠٦٥٤

في كل الحالات الأربع نجد أن الرقم (٣) هو المفقود.

أعــزاءنا القــراء

إذا استطعتم معرفة الإجابة على مسابقة « **مقعد الأستاذ أحمد** » فأرسلوا إجابتكم على عنوان المجلة مع التقيد بما يأتي:ـ

١ـ ترفق طريقة الحل مع الإجابة .

٢ـ تكتب الإجابة وطريقة الحل بشكل واضح ومقروء .

٣ـ يوضع عنوان المرسل كاملاً .

٤ـ آخر موعد لاستلام الحل هو ٢٠/٣/١٤١٥هـ .

سوف يتم السحب على الإجابات الصحيحة التي تحتوي على طريقة الحل ، وسيمنح ثلاثة من أصحاب الإجابة الصحيحة جوائز قيمة ، كما سيتم نشر أسمائهم مع الحل في العدد المقبل إن شاء الله .

الفائزون في مسابقة العدد الثامن والعشرين

تلقت المجلة العديد من الرسائل التي تحمل حل مسابقة العدد الثامن والعشرين « الإخوان » وقد تم إستبعاد جميع الحلول التي لم تتقيد بشروط المسابقة ، وكذلك الرسائل التي وصلت متأخرة عن الموعد المحدد . وبعد فرز الحلول وإجراء القرعة على الحلول الصحيحة فاز كل من الآتية أسماؤهم:ـ

١ ـ علي محمد موسى عواد ـ الرياض.

٢ ـ ندى عبدالعزيز اليحيى ـ الجبيل.

٣ ـ هناء عبدالله عبدالكريم الخنيفر ـ الرياض .

ويسعدنا أن نقدم للفائزين هدية قيمة حيث سيتم إرسالها لهم على عناوينهم ، كما نتمنى لمن لم يحالفهم الحظ ، حظاً وافراً في مسابقات الأعداد المقبلة.



من أجل فلذات أكبادنا

تمدد الغازات بالحرارة

فلذات اكبادنا ــ تعلمون أن الغازات عند تسخينها تتمدد وبذلك تبدأ في تحريك بعضها ببعض مولدة مايسمى بالتيارات الصاعدة، ولكي نعرف ظاهرة التيارات الصاعدة دعونا نجري التجربة التالية:ـ

● **الأدوات**

* ورقة رقيقة جداً على شكل مستطيل

* إبرة.

● **خطوات العمل**

١ ـ إطو الورقة مرتين من منتصفها، شكل (١)، ثم اعدها إلى وضعها السابق. حيث سيكون مركز ثقلها نقطة تقاطع خطي الطي.

٢ ــ احمل الابرة من قاعدتها بيدك اليسرى ثم ضع الورقة من مركز ثقلها على طرف الإبرة الحاد بيدك اليمنى، شكل (٢).

٣ ــ قرِّب يدك اليمنى من الورقة ببطء حتى أقل مسافة بين يدك والورقة وأحرص على عدم تولد تيارات هوائية تؤدي إلى سقوط الورقة أو تغير مركز ثقلها.

● **المشاهدة**

يشاهد أنه عندما تقترب اليد إلى الورقة فإنها تأخذ بالدوران، يكون دورانها في البداية بطيئاً ثم تزداد سرعتها بالتدريج، أما عندما تبتعد اليد عنها فإنها تتوقف. وإذا قُرِّبت اليد مرة أخرى فإنها تبدأ بالدوران من جديد، كما يُشاهد أن الدوران يبدأ من رسغ اليد بإتجاه الأصابع.

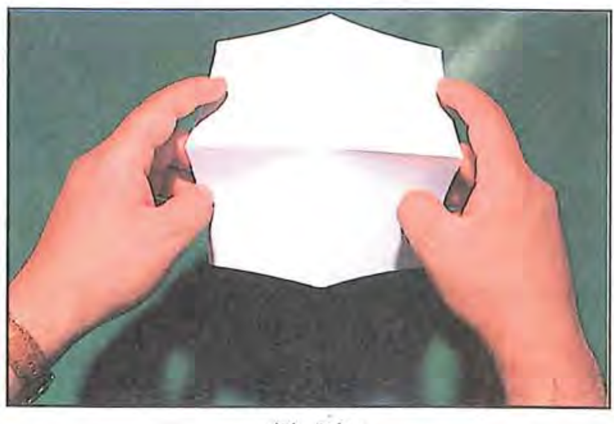
● **الإستنتاج**

هذا الدوران جعل الناس – في السابق – يعتقدون أن لجسم الإنسان بعض الخواص الخارقة، بينما السبب بسيط جداً وهو أن حرارة اليد تؤدي إلى تسخين الهواء فتتولد تيارات صاعدة تصطدم بالورقة ذات الحواف المائلة – نتيجة للطي – تجعلها تدور، ونتيجة لإن حرارة كف اليد أعلى من حرارة الأصابع فإن التيارات الهوائية الصاعدة عند الكف أقوى منها عند الأصابع مما يؤدي إلى حدوث الحركة بهذا الإتجاه. (من الكف إلى الأصابع).

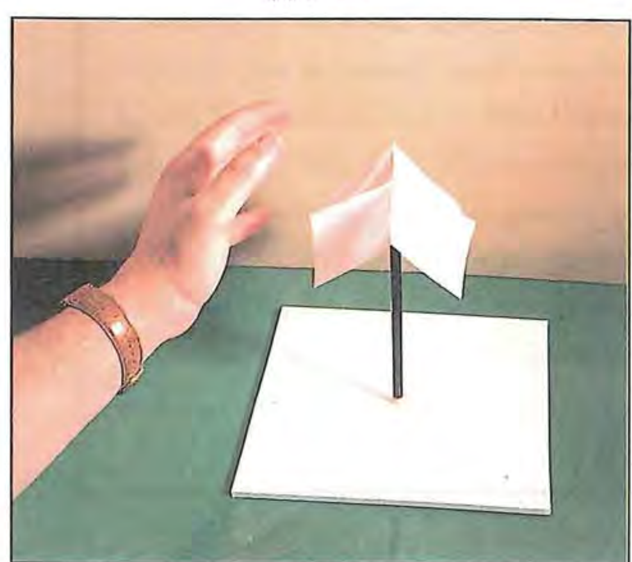
● **المصدر :**

الطرائف العلمية – مدخل لتدريس العلوم

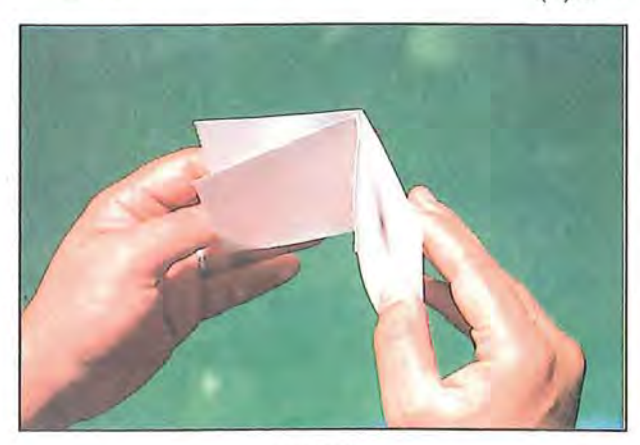
د. صبري الدمرداش



● شكل (٢)



● شكل (٣)



● شكل (١)



كتب صدرت حديثا

The Arabian Ophthalmologists

صـدر كتاب أطباء العيون العرب باللغة الإنجليزيـة عن **مـدينة الملك عبـدالعزيـز للعلـوم والتقنيـة** عام ١٩٩٣م، ويقـع في ٣٠٢ صفحـة من القطع المتـوسط ، ويضم بين طيـاته مجمـوعـة من الأشكـال الملونـة لتوضيح المعلومات .

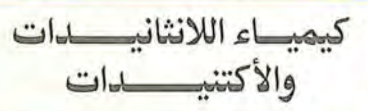
تم تجميع المادة العلميـة لهذا الكتاب من المصـادر العـربية الأسـاس ، وتُـرجمت إلى الألمانية ، ثم إلى الإنجليـزية ، وقـام بتحقيقه والتعليق عليـه **د. محـمـد ظـافـر وفـائي** ويشتمل الكتاب على مقـدمة وثلاثـة أجزاء ، تبرز المقدمة أعلاما مضيئة من علماء العرب في مختلف العلوم مثل الكيميـاء ، والفيزياء ، والريـاضيات ، والنبات ، وإسهامـات أعلام العـرب والمسلمين في طب وجـراحـة العين ومنهم **الـرازي والكحـال والطـولـوني والموصلي** .

يتنـاول الجزء الأول كتـاب «المنتخب في علم العين ، وعللهـا ، ومـداواتها بالأدويـة ، والحديـد» **لعمار بن علي الموصلي** ، أمـا الجزءالثـاني فيتنـاول كتـاب «الكـافي في الكحل» **لخليفة بن أبي المحاسن الحلبي** ، بينما خُصّص الجزء الثـالث لكتـاب « نـور العيون »**لصلاح الـدين الكحال** ، وتحتوي الكتب الثـلاثـة على معلومـات كثيرة عن «العين» من حيث تـركيبهـا ، والـوانها ، والأمـراض التي تصيب أجـز اءها ، وطـرق عـلاجهـا ، وأهم الآلات المستخـدمـة في جراحتها ، ومـذاهب الحكماء في كيفية إدراك المبصرات .

مسائل وحلول في الكيمياء العامة لطلاب الكليات العلمية في الجامعات ، والمعاهد

صدر الجـزء الأول من هـذا الكتاب عام ١٤١٥هـ - ١٩٩٤م عـن مكتبـة دار الخريجي للنشر والتوزيع بـالريـاض ، وهو من تأليف **د. محمد شفيق الكناني** ، معهد بحوث البترول والصنـاعات البتروكيميـائية بمدينـة الملك عبد العـزيز للعلـوم والتقنية ، و**د. ناصر محمد العندس** ، قسم الكيمياء ، كلية العلوم ، جامعة الملك سعود بالرياض ، ويقع الكتـاب في ٣٧٦ صفحـة من القطع المتـوسط ، ويتكـون من خمسـة فصـول ، تنـاول الفصل الأول منهـا : التعـاريف الأساس للمادة ، وقياس الإتحاد العنصري ، والتفـاعـلات ، والحسـابـات الكيميـائيـة . وتنـاول الفصـل الثـاني قـوانين الغـازات المثالية ، والحقيقيـة ، وعرض الفصل الثالث التوازن الكيميـائي ، واشتمل الفصل الرابع علـى تـوازن الأحمـاض ، والقواعـد فـي المحـاليل المائيـة والـذوبـانيـة ، وتـوازن الأيونات المعقدة ، وتناول الفصل الخامس ، المحـاليل وطـرق التعبير عن التراكيـز ، والخواص التجمعيـة ، كما يشتمـل الكتـاب علـى معجـم للمصطلحـات العلميـة والتعـابير الإنجليـزية ، وعشـرة جـداول ، بـالإضافـة إلى٥٧٥ من المسـائل المحلولـة ، وغير المحلولة .





كيميـاء اللانثانيـدات والأكتنيـدات

صـدر هـذا الكتاب عـام ١٤١٤هـ عن مكتبة العبيكان بالـرياض ، وقام بتأليفه كل من **د. عبد العـزيز إبـراهيم الواصل. ود. معتصم إبراهيم خليل** من قسم الكيمياء- كلية العلوم - جامعة الملك سعود .

يتألـف الكتـاب مـن ستـة فصـول تتناول بالترتيب : اللانثانيدات والأكتنيدات، والترتيـب الإلكترونـي ونتائجـه ، ومركبـات اللانثانيـدات ، وفصل العناصر ، والأكتنيـدات ، والكيميـاء النوويـة للأكتنيـدات .

هـذا ، ويقع الكتاب في ٢٦٣ صفحـة من القطع المتـوسط ، ويحتـوي على العديـد من الأشكـال والجداول التوضيحيـة ، وينتهي الكتاب بقـائمة لـلأوزان الذريـة للعناصر ، وكيفية تحويل وحـدات القياس غيرالـدولية إلى الوحدة الدوليـة (SI) ، وقائمة مختـارة للمراجع العربية والأجنبية .



الإشعاع
الجرعات والتأثيرات والمخاطر

عرض : د. محمد حسين سعد

صدر هذا الكتاب باللغة الإنجليزية عن برنامج الأمم المتحدة للبيئة عام ١٩٩١م ، وقام بترجمته كل من أ. د / فوزي حسين حماد ، و أ. د / محمد فاروق أحمد ، و د/ عبدالرحمن مليباري ، ونشرته مكتبة سفير بالرياض عام ١٩٩٤م . يقع الكتاب في ١٣٨ صفحة من الحجم المتوسط ، ويتكون من ستة فصول بالإضافة إلى عدد من الأشكال ، والجداول التوضيحية .

يشتمل **الفصل الأول** من الكتاب على **« مقدمة »** توجز مصادر الإشعاع الذري المختلفة التي هي عبارة عن مصادر طبعية وصنعية ، وأوضح أن المصادر الطبعية تسهم في معظم التعرض الإشعاعي ، بينما تسهم المصادر الصنعية في نسبة ضئيلة من هذا التعرض .

وتناول **الفصل الثاني** موضوع **«الإشعاع والحياة»** ، وذكر أن ظاهرة النشاط الاشعاعي ، وما ينتج عنها من إشعاع كانت موجودة على الأرض قبل نشوء الحياة عليها بزمن طويل . وأن الإنسان نفسه يشع بدرجة ضئيلة ، إذ إن جميع الأنسجة الحية تحتوي على آثار قليلة من المواد المشعة .

أفرد هذا الفصل كذلك مساحة كبيرة لتركيب الذرة ، والنظائر المشعة ، والإشعاعات الصادرة عنها ، والجرعات الإشعاعية المختلفة ، وانتهى هذا الفصل باستعراض للوحدات ، والجرعات المستخدمة في النشاط الإشعاعي .

واستعرض **الفصل الثالث « مصادر الإشعاع الطبعية »** التي تتضمن : الإشعاعات الخارجية ، والتلوث الداخلي بالمواد المشعة ، والرادون ، ومصادر أخرى مشيرا إلى أن للإشعاعات الخارجية مصدرين هما :

● الأشعة الكونية : وينشأ معظمها من أماكن بعيدة في الفضاء الخارجي ، كما ينطلق بعضها من الشمس أثناء التوهجات الشمسية ، وتتفاعل مع الغلاف الجوي لتنتج أنواع أخرى من الإشعاع ، وبعض المواد المشعة .

ويختلف تأثير الأشعة الكونية من مكان لآخر على سطح الكرة الأرضية ، إذ تحصل المناطق القطبية على كمية أكبر من الإشعاعات مما تحصل عليه المناطق الاستوائية وذلك لأن المجال المغناطيسي للأرض يحرف مسار بعض الإشعاعات الساقطة .

● الإشعاع الأرضي : ويشمل المواد المشعة الرئيسة الموجودة في الأرض مثل : البوتاسيوم ٤٠ ، والرابيديوم ٨٧ ، وسلسلتين من العناصر المشعة ناتجتين عن تفكك اليورانيوم ٢٣٨ ، والثوريوم ٢٣٢ ، وهما النويدتان المشعتان ذواتا عمر النصف الطويل اللتان بقيتا في الأرض منذ خلقها .

استعرض الفصل الثالث كذلك مصادر الإشعاع الداخلية التي تتضمن البوتاسيوم ٤٠ الذي يمتصه الجسم مع البوتاسيوم غير المشع ، والذي يعد أحد العناصر الأساس للإنسان ، والكربون ١٤ ، وبعض العناصر الناتجة عن تفكك سلسلتي اليورانيوم ٢٣٨ ، والثوريوم ٢٣٢

إضافة لذلك تطرق هذا الفصل لغاز الرادون كأحد مصادر الإشعاع الداخلي مشيراً إلى أن له نظيرين رئيسين هما : الرادون ٢٢٢ ، والرادون ٢٢٠ ، ويسهم الرادون - عند تفككه مع نويداته الوليدة - بحوالي ثلاثة أرباع الجرعة الفعالة الداخلية السنوية التي يحصل عليها الفرد من المصادر الأرضية ، وحوالي نصف الجرعة من المصادر الطبعية مجتمعة .

انتهى هذا الفصل بتناوله للمصادر الأخرى للإشعاع التي تتمثل في : الفحم الذي يحتوي على قليل من النويدات المشعة الكائنة منذ الأزل ، والطاقة الجيو حرارية (طاقة باطن الأرض) ، وخام الفوسفات الذي يحتوي على تركيزات عالية من اليورانيوم .

وإستعرض الكتاب في **الفصل الرابع « المصادر الصنعية »** للإشعاع ، وأوضحها في خمسة مصادر هي : المصادر الطبية ، والتفجيرات النووية ، والقوى النووية ، والحوادث ، والتعرضات المهنية ، ومصادر أخرى متنوعة .

تناول هذا الفصل في بدايته المصادر الطبية ، وأشار إلى أن هذه المصادر تتمثل في استخدام الأشعة السينية التشخيصية ، والنظائر المشعة في تشخيص كثير من الأمراض ، وعلاجها .

تطرق الفصل بعد ذلك إلى الحديث عن

التفجرات النووية التي تقوم بها الدول الكبرى في الجو لاختبار أسلحتها النووية ، وما يصاحب ذلك من تعرض الإنسان للإشعاع بسبب تساقط الفضلات المشعة التي تحتوى على بضع مئات من النويدات المشعة على سطح الأرض .

تناول الفصل بعد ذلك مصدراً آخر للإشعاع الصنعي متمثلا في القوى النووية مشيراً إلى أنها تسهم إسهاماً ضئيلاً في تعرض الإنسان للإشعاع ، وأضاف الكتاب أن مصدر هذا الإشعاع يتمثل في انطلاق النويدات المشعة من المنشآت النووية للبيئة في فترات التشغيل العادي .

واستعرض الفصل بعد ذلك الحوادث النووية وأشار إلى أن معظمها ينتج إما عن الاستعمال الخاطيء للنظائر المشعة ، وإما من خلال التعرض للأشعة السينية الناشيء عن إهمال العاملين .

تطرق الفصل بعد ذلك للحديث عن التعرضات المهنية مشيراً إلى أن هناك أعداداً من العاملين في مجالات مختلفة تتعرض مهنيا للإشعاع ، ومن هذه المجالات : البحوث النووية وتطويرها ، والمناجم الموجودة فوق ، وتحت سطح الأرض ، والمفاعلات النووية ، والتصوير الإشعاعي ، والملاحة الجوية .

وانتهى الفصل الرابع باستعراض مصادر الإشعاع الأخرى المتنوعة والتي أوجزها في بعض المنتجات الاستهلاكية المعتادة التي تحتوي على مواد ينتج عنها تعرض الجمهور الغافل للإشعاع ، ومن أمثلة هذه المنتجات : الساعات ذات الميناء والعقارب المضيئة ، وساعات الحائط المضيئة التي تعطي أكبر جرعات على مستوى العالم كله ، واستخدام النويدات المشعة في إضاءة علامات الخروج من الأماكن المظلمة وغيرها .

اشتمل **الفصل الخامس « تأثير الإشعاع على الإنسان »** على أربعة مواضيع هي : التأثيرات المبكرة ، والمتأخرة ، والوراثية ، والتأثيرات على الأجنة .

تناول هذا الفصل في بدايته التأثيرات المبكرة للإشعاع مشيراً إلى الأعراض الناتجة عن تعرض الجسم لجرعات عالية من الإشعاع ، والفترة الزمنية لظهور هذه الأعراض ، وأن سرعة ظهور الأعراض تتناسب طردياً مع زيادة الجرعة الإشعاعية . وأشار إلى أن خطورة التعرض للجرعات العالية تكمن في قتل خلايا الجسم ، والنتيجة النهائية لذلك هي ، بشكل عام ، الوفاة .

انتقل الفصل بعد ذلك للحديث عن التأثيرات المتأخرة للإشعاع مشيراً إلى أنها تنتج عند التعرض للجرعات الصغيرة من الإشعاع ، وتؤدي إلى مرض السرطان ، أو التلف الوراثي .

وخُصص القسم الثالث من هذا الفصل للتأثيرات الوراثية الناتجة عن التعرض للإشعاع ، والتي تتمثل إما في حدوث خلل في الكروموسومات ، وإما في حدوث طفرات في الجينات ذاتها . وقد تسبب هذه التأثيرات أمراضاً وراثية في الأجيال التالية ، تتراوح بين الأمراض الخفيفة مثل مرض عمى الألوان ، والأمراض المعقدة والشديدة مثل مرض داون ، ومرض الرقاص العصبي ، وأمراض التشوهات الخلقية الحادة .

وتطرق الفصل الخامس في نهايته إلى التأثيرات على الأجنة قبل الولادة ، وأوضح مدى خطورة تعرض الجنين للإشعاع في مراحل تكوّنه المختلفة ، وذكر أنه في المرحلة الأولى (خمسة عشرة يوماً من بدء الحمل) يُقتل الجنين في الرحم ، بينما في المرحلة الثانية (من ٢ إلى ٨ أسابيع) تؤدي الإشعاعات إلى تشوه أعضاء الجنين ، وقد تؤدي إلى الوفاة عند الولادة تقريباً ، وفي المرحلة الثالثة (من الأسبوع التاسع إلى الولادة) يؤثر الاشعاع على الأجهزة المختلفة بالجسم .

انتهى الكتاب **بالفصل السادس** الذي أفرده للحديث عن **« تقبل المخاطر »** ، وأوضح فيه أن كثيراً من الناس يتقبل المخاطر الطوعية ، التي قد تعرضه للهلاك مثل : الصعود إلى قمم الجبال ، والقفز على الجليد ، وغيرها . وإضافة لذلك يتقبل الناس مخاطر الإشعاعات الطبعية ، والجرعات الصنعية الناتجة عن الفحوص الطبية بالأشعة السينية . وعلى العكس من ذلك لا يتقبل الناس المخاطر الإلزامية ، وغير الطوعية التي تفرض عليهم كمخاطر القوى النووية رغم أنها تعد أصغر مسهم في الجرعة الإشعاعية الكلية طالما يتم تشغيل المحطات النووية في ظروف عادية ، ويرجع عدم تقبل الناس للمخاطر النووية إلى عدة أسباب منها : التقديرات غير الدقيقة لتأثيرات التعرض للإشعاع خاصة عند حدوث الانفجارات النووية ، وجود مصادر مختلفة للطاقة أسهل استخداماً ، وأكثر أماناً من الطاقة النووية . إضافة لذلك شكوك الناس في النفايات المشعة التي ستبقى خطورتها لفترات طويلة في المستقبل ، وتضر بالأجيال القادمة ، والشعور البشري المضاد للحروب النووية وما ينجم عنها من دمار لا يوصف ، وفضلاً عن ذلك فالناس تهاب الكوارث ، وإن كانت نادرة ، أكثر من هيبتها للأخطار الصغيرة ، وإن كانت شائعة .

وتطرق الكتاب إلى كيفية تقبل الناس للمخاطر الناجمة عن استخدام القوى النووية مشيرا إلى أنه يجب معرفتهم بكامل منافعها ، وإشراكهم بشكل أوسع في تقويم المخاطر الناجمة عنها ، كل هذا يتطلب إعلاما كاملا ، قائما على الحقائق الكاملة لأن المعرفة تقود بدورها إلى الرضا الذاتي بالمخاطر المعينة التي لا تثير سوى القليل من الخوف خاصة عندما يتأكد الناس أن المنافع تفوق الأخطار .

ومن خلال مطالعة هذا الكتاب يتضح أنه يعد مرجعاً جيداً للعاملين في هذا المجال ، ومصدراً لمعرفة علمية متميزة لغير المتخصصين ، حيث إنه يحتوي على مادة علمية مبسطة ، وعدد كبير من الجداول والتعاريف ، والأشكال ، والإحصائيات التي تساعد القارىء على فهم محتواه العلمي ، ويعد هذا الكتاب إضافة جيدة لما سبقه من الكتب العلمية المترجمة التي تُثري مكتبتنا العربية وتساعد الأجيال القادمة على مواصلة العمل ، ومواكبة التقدم التقني العالمي .

بحوث علمية

استخدام مركبات مجموعة البلاتين كعوامل حفز في تفاعلات الأوليفينات في الأوساط المتجانسة

قامت مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية بدعم مشروع بحثي بعنوان « استخدام مركبات مجموعة البلاتين كعوامل حفز في تفاعلات استبدال مباشر للأوليفينات في الأوساط المتجانسة ».

وقد تم إجراء البحث بكلية العلوم ـ جامعة الملك فهد للبترول والمعادن في الفترة من ١٤٠٣هـ إلى ١٤٠٥هـ وكان الباحث الرئيس الدكتور **حسن أحمد تيم** ، ويهدف المشروع إلى إيجاد طريقة اقتصادية أقل تكلفة واستهلاكاً للطاقة من الطرق المتبعة حالياً لتصنيع اللبنات المهمة للبوليمرات مثل الأكريلونتريل ، وكلوريد الفينيل.

شملت أهداف الدراسة إجراء تفاعلات استبدال مباشرة على الأوليفينات مثل الإيثيلين وإمكانية دراسة أوليفينات أخرى كالبروبلين ، والبوتادايئين ، والأكتين الحلقي باستعمال مركبات مجموعة البلاتين كمواد حافزة ، وإجراء التجارب ودراسة نتائجها بحيث يمكن التوصل إلى تحديد أنسب ظروف لكل من التفاعلات التي يتم تحقيقها، والتي قد يكون لها تطبيقات صناعية بالإضافة إلى مراقبة تفاعلات الاستبدال بدقة تحت مختلف الظروف لمحاولة التعرف على أية تفاعلات أخرى تتم مصاحبة لتفاعلات الاستبدال ، ودراسة التفاعلات المصاحبة بالتفصيل ، وتحديد أنسب الظروف لحصولها بغرض اقتراح تطبيقات صناعية لها.

أجريت معظم التجارب ضمن هذ البحث في مفاعل ضغط عال مجهز بمنظم لدرجة الحرارة ، وقد استعملت أجهزة كروماتوغرافيا ، ومطياف الكتلة وأجهزة التحليل الكمي للعناصر والطرق المطيافية في تحديد هوية نواتج التفاعل وكمياتها ، وهوية المواد الوسطية في التفاعل.

وقد تم تحقيق المنجزات الإيجابية التالية ضمن نتائج هذا البحث :

١ – أمكن تحضير كلوريد الفينيل ، والأكريلونتريل بتفاعل كلوريد البلاديوم ، وسيانيد البلاديوم على التوالي ، مع الإيثيلين في مذيبات عضوية قطبية عند درجات حرارة ٨٠ – ١٠٠°م. وقد ترسب عنصر البلاديوم الأسود في جميع الحالات.

٢– أمكن الإبقاء على البلاديوم في المحلول ، ومنعه من الترسب باستعمال مادة الكلورنيل. ويبدو أن هذا تم نتيجة لأكسدة الكلورانيل للبلاديوم إلى عدد أكسدة +٢ ، أو نتيجة لتفاعل الكلورانيل مع البلاديوم دون أكسدة ، لتكون درجة تأكسد مركب الكلورانيل مع البلاديوم صفر .

٣– أمكن تحضير كلوريد الفينيل حفزياً بالتفاعل المباشر بين الكلور ، والإيثيلين بوجود كلوريد البلاديوم والكلورانيل في مذيب ثنائي ميثيل الفورماميد عند درجة حرارة ١٠٠°م.

٤– تم اكتشاف سيانيد البلاديوم كمادة حافزة جديدة لتحضير بوليمر البولي إيثيلين من الإيثيلين عند درجات حرارة ٨٠ – ١٠٠°م ، وضغط ٧ – ٢٨ ضغط جوي.

٥– تم اكتشاف تفاعل حفزي عبارة عن إضافة ثنائي ميثيل الفورماميد إلى الإيثيلين باستخدام كلوريد البلاديوم كمادة حافزة عند درجة حرارة ١٠٠ – ١٥٠°م، وضغط ٢١–٢٨ ضغط جوي.

أسهمت نتائج هذا البحث في كشف حقائق كيميائية جديدة ، وتعزيزها مما قد يكون لها تطبيقات صناعية مهمة ، إنشاء الله ، منها ما يلي :–

(أ) تفاعل بعض مركبات البلاديوم مع الأوليفينات لتعطي منتجات استبدال (وليس إضافة) ، ويصاحب ذلك اختزال الفلز إلى البلاديوم.

(ب) الكلورانيل مؤكسد مناسب لأكسدة فلز البلاديوم فور تكوّنه ليبقيه فعالاً.

(جـ) سيانيد البلاديوم مادة محفزّة نشطة لبلمرة الإيثيلين.

(د) كلوريد البلاديوم مادة محفزّة نشطة لإضافة ثنائي ميثيل الفورماميد إلى الإيثيلين ، ويمكن تطوير هذه الحقائق الناتجة عن هذا البحث إلى طرق تصنيع في العمليات التالية :–

١– بلمرة الإيثيلين.

٢– تفاعل الإيثيلين مع ثنائي ميثيل الفورماميد.

٣– صنع كلوريد الفينيل.

إعادة تصنيع الورق

إعادة تصنيع ورق الصحف أصبح شائعاً كتوعية بيئية تزداد يوماً بعد يوم بين المواطنين وشركات إنتاج الورق. ومع أن إعادة التصنيع تخلص البيئة منها كمخلفات الا أن لها آثاراً سيئة على البيئة، فالمواد الكيميائية الخطرة المستخدمة لنزع الحبر من الورق قد تعود إلى المياه التي تستخدمها الكائنات الحية على سطح الأرض.

إكتشف العلماء في جامعة ولاية كارولينا الشمالية طريقة مبتكرة تستخدم فيها الأنزيمات لإزالة الحبر من الصحف. تتميز هذه الطريقة بأنها إقتصادية وتسمح بإعادة تصنيع الورق دون أن يكون لها تأثير سلبي على البيئة.

تتلخص هذه الطريقة في أن أنزيمات مثل أنزيمات السيليلوز ونصف السيليلوز (Hemi cellulose) تقوم بإستخلاص وهضم وحدات السكر والحبر من السيليلوز في عجينة الورق، وبعد أن تتفكك جزيئات الحبر، تغسل العجينة وترشح، ثم تضغط العجينة في أوعية التعويم لإزالة جزيئات الحبر المتبقية. أما جزيئات الحبر الطافية فتكشط إلى الخارج.

تتلف معظم الانزيمات عندما يجفف الورق بالحرارة، أما الانزيمات المتبقية فإنها تطرد مع مخلفات الماء دون أن تخلف أية أضرار على البيئة.

تعطي طريقة نزع الحبر بوساطة الأنزيمات عجينة تتميز باللمعان والقوة اللازمة لطباعة الصحف، ولذا فإن فوق اكسيد الهيدروجين المستخدم لتبييض الورق المعاد تصنيعه غير ضروري، واكثر من ذلك فإن الطريقة التقليدية تستخدم خزانات مليئة بالمواد الكيميائية المكلفة، بينما تستخدم الطريقة الأنزيمية كميات قليله جداً من الانزيمات لتأدية نفس العمل.

لايزال العلماء غير متأكدين من تكاليف التحويل من الطريقة التقليدية إلى الطريقة الأنزيمية، ولكنهم يأملون أن يجربوا طريقتهم في خط صناعي كامل لتحديد فيما إذا كانت تكاليف العملية مجدية أم لا.

Science Scope Vol. 16 No. 3 Nov. 1992 p. 10.

نمو الأطفال

هل نمو الأطفال منتظم أم أنه مفاجيء؟ معظم الاطباء يعتقدون أن النمو عند الأطفال يتم بطريقة سلسة منتظمة، ولكن **ميشيل لامبل** (Michelle Lampl) العالمة في علم الانسان وطبيبة وباحثة في النمو من جامعة بنسلفانيا جمعت معلومات تفند هذا الاعتقاد، وهذا قد يؤدى الى تغير نموذج النمو المتعارف عليه عند العلماء.

قامت **لامبل** بدراسة ٣٢ رضيع يتمتعون بصحة جيدة لفترة تتراوح مابين ٤ــ١٨ شهراً، وذلك لقياس نمو ثلاثة منهم في منازلهم يوميا، وثمانية عشر منهم مرتين كل اسبوع، وأحد عشر منهم مرة واحدة في كل أسبوع، كما جمعت معلومات يومية عن نمو طفل ذكر عمره ١٣سنه لمدة ٤٠٠ يوم متوالية. وبالرسم الدقيق لنمو كل طفل، وجدت **لامبل** أن الأطفال ينمون بشكل مفاجيء خلال فترة قصيرة ويبقون لفترة طويله بدون نمو. يحدث النمو المفاجيء خلال فترة أربع وعشرين ساعة حسب ماورد من البيانات الأسبوعية من قياس النمو لمرة واحدة أو مرتين خلال الأسبوع، وقد وجد أن هناك نمو مفاجيء (متقطع) يتراوح مابين ٠,٥ إلى ١,٨ سم.

وقد استنتجت لامبل أن أوقات النمو المفاجيء يجب أن تكون قد تمت في مدة اربع وعشرين ساعة.

لاحظت **لامبل** وآباء الأطفال زيادة الهياج والجوع والنوم عند الأطفال الرضع أثناء فترة النمو تلك، كما أن الرسوم البيانية لنمو الأطفال لاتتطابق مع المنحنيات الإنسيابية لتحديد النمو التى رسمها العلماء في السابق، فالرسوم البيانية التى حصلت عليها **لامبل** توضح طرزاً أكثر تدرج، وقد يُعزى هذا الاختلاف بين النموذج السابق وما توصلت إليه **لامبل** إلى أن القياسات السابقة كانت تؤخذ كل عدة أسابيع أو أشهر، لذا لم يكن من الواضح معرفة النمو المفاجيء أو الوثاب.

بناءً على بيانات **لامبل** اليومية حول الطفل الذى عمره ١٣ سنة، بدأ باحثان هما **جونسون** (Johnson) **وهارتمان** (Hartman) من جامعة فرجينيا في تصميم نموذج جديد يأخذ في الحسبان طبيعة النمو الوثاب. فسبحان من بيده ملكوت كل شيء.

Science Scope ,Vol. 15 No.8 May 1992, P. 6 .

محاولة علاج إدمان الكحول

يشير بعض الباحثين من المدرسة الطبية في جامعة شمال كارولينا إلى وجود طريقة حديثة لتركيب بعض الهرمونات التي تنتج طبيعيا ولها علاقة وثيقة في تقليل الرغبة عند الفئران في تناول الكحول، وهذه يمكن أن تساعد في يوم من الأيام في علاج مدمني الكحول.

من المعلوم أن الفئران لاتحب الكحول ولكن يمكن إعطاؤها في حدود نصف جم لكل كجم من وزنها. ولكن الفئران المستولدة لاستخدامها كفئران مدمنة للكحول في هذه الدراسة يمكنها استهلاك حوالي عشرة أضعاف الكمية السابقه عندما تُعطي الفرصة.

أخضع الباحثون الفئران المدمنة على الكحول إلى تجربة استخدموا فيها محلول ملحي وثلاث جرعات مختلفة من هرمون صناعي محرر للثيروتروبين (Thyrotropin Releasing Horrmone) لعلاج الإدمان، ومن ثم مراقبة استهلاكها للكحول والماء والغذاء لمدة اربع وعشرين ساعة. يؤثر الهرمون المحرر للثيروتربين الموجود في الجهاز العصبى المركزي على المواد الكيميائية بالدماغ التى تتحكم في الرغبة الشديدة لتعاطى الكحول.

وجد الباحثون أنه كلما زادت كمية الهرمون الصناعى التى تتناولها الفئران قلت نسبة استهلاكها للكحول وزادت نسبة شربها للماء، ولذلك فعندما تعطى ٠,٧٥ ملجرام من الهرمون الصناعي لكل كجم من وزنها فإن نسبة استهلاكها للكحول تقل إلى أكثر من ٥٠٪، كما ان تلك الجرعة، وهى أعلى جرعة، تزيد كمية الماء التى تشربها الفئران إلى حوالى ٥٠٠ مرة.

يقول أحد الباحثين «لقد بدأنا الدراسات لمعرفة فيما إذا كنا سنستطيع ايقاف تناول الفئران للكحول لمدة اسبوع أو أكثر باستخدام هذا الدواء»، وأضاف قائلا«وبعد ذلك نأمل إجراء الإختبار على القرود وأخيرًا على الإنسان».

Science Scope , Vol 16 No 2 Oct. 1992, P. 6 .



مـع القـراء

أعـزاءنا القـــراء

لازالت تتوالى رسائلكم العزيزة على قلوبنا ، ونستقبل منها كل يوم عدداً كبيراً من مختلف أرجاء الـوطن العربي وكـذلك من كثير من الأخوة المقيمين في الدول الأوربية وأمـريكا وكندا ، وقد لاحظنا في هذه المرة زيـادة ملحوظة في عدد الرسـائل التي يطلب أصحابها الإجابة على بعـض الأسئلة العلمية التي تهمهم بشكل أو بـآخـر ، وسنكون سعـداء لـلإجابـة على جميع تلك الرسائل حسب ما تسمح به مساحة الصفحة.

نستهل إجابـاتنا في هـذا العدد بالإجـابة على الـرسالـة الـواردة من الأخت **/ مريم عبدالعزيز الحميـدي ، من دولة قطر ،** والتي تطلب فيهـا معلـومـات عن كلـوريـد الزرنيخ وثلاثي أكسيد الزرنيخ.

يصنف كلـوريـد الـزرنيخ* كيميائيا كملح لحامض معـدني (لاعضوي) ودوليـاً «مادة سامة» ، وهو مادة خطرة من الدرجة الثالثة ، وله تسميـات علمية وتجارية أخرى مثل ثلاثي كلوريد الـزرنيخ وثلاثي كلوريد الزرنيخ السائل ، وسـائل زرنيخي مدخِّن ، أما خـواصه الفيـزيائيـة فهو سـائل زيتي عـديم اللـــون أو أصفـر شـاحـب ، قـابل للإمتـزاج في الماء عند درجـة حرارة ٢٥م °، كما أنه يتفكـك بالأشعـة تحت البنفسجية ، وتبلغ درجـة حـرارة غليـانـه ١٣٠,٢°م ، ودرجة إنصهـاره ١٦٠م° وكثافته النـوعية ٢,١٥٦ .

يستخـدم كلـــوريـد الـــزرنيخ كمادة وسطية في صناعـة المبيدات الحشرية والمواد الصيـــدلانيـة والسيراميـك وفي صنـاعـــة المركبات الزرنيخية العضوية. ويعد كلوريد الزرنيخ مادة سامة جـداً في حالة إبتلاعه أو استنشـاقه أو إمتصاصـه عن طريق الجلد ، إضافة إلى أن احتراقـه يولد غازات سـامة أو مهيجة من الكلـور وكلوريـد الهيدروجين ، كما أن تسرب الماء النـــاتج عن عمليـــة إطفـاء حـريق هذه المادة قـد يسبب تلـوثـا للبيئـة. من أهم أعـراضـــه السميـة قصيرة الأجل : السعـــال وتهيج الجلـد والأغشيـــة المخاطيـة ، صعوبة التنفس ، انتفـاخ الكبد ، ظهـور بقـع بنيـة اللـون في جميـع أنحـاء الجسم. أما الأعـراض السمية طـويلة الأجل فتشمل : تلف الجهاز التنفسي ، تلف الجهاز العصبي المركزي ، فقدان السمع ، الوفاة.

أما ثـلاثي أكسيد الـزرنيخ فيشترك مع كلـوريـد الـزرنيخ في التصنيف الكيميـائي والـدوائي ودرجة الخطـورة ، وله عـدد من التسميات العلميـة والتجاريـة مثل : أكسيد الزرنيخ ، الزرنيخ الأبيض ، بـلاماء حامض الـــزرنيخ وغيرهـــا ، ومن حيث الخواص الفيـزيائيـه فهو عن عبـاره عن بلورات معيَّنـة الشكل عديمة اللـون ، قليلة الذوبان في الماء ، وغير قابلـة للإنحـلال في الكحول (الإيثـر) وثنـائي كبريت الكربـون والكلوروفـورم . درجة غليانه ٤٦٥°م ، وانصهاره ١٤٦°م ، وكثـافته النـوعيـة ٣,٧ عنـد درجة حـرارة ٢٠°م .

تستخدم هذه المادة في صناعة الزجاج ، المبيدات الحشريـة ، المواد الحافظة ، وكمادة صبغية ومثبتة للألـوان في صناعة النسيج ، الى غير ذلك من الإستخـدامات الصنـاعية .

وتعـد هـذه المادة سـامـة جـداً ، وهي تتفـاعـل بعنف مع كلـورات الصـــوديـوم والفلور وثنائي كـربون ثنائي الروبيـديوم والزئبق .

امـــا التأثيرات السميـــة قصيرة الأجل وطـويلة الأجل ، وكـذلك الأعراض المزمنـة ، فإنها تكاد تكون مشابهة لتأثيرات وأعراض المادة السابقه (أكسيد الزرنيخ).

* عن كتـاب " دليل المواد الكيميـــائيـة السـامـة والخطرة في الصنـاعـة والتجـارة والـزراعة والمختبرات " . تأليف : د . رشيـد الكحيمي ، د . محمـد الكناني ، الجزء الأول ، الطبعة الأولى ، ١٤١٤ هـــ ـ شركة الـزراعة المتقدمة .

تنـــويه

نأسف للخطأ المطبعي الـذي ورد في العمـــود الثـاني من جـــدول (١) صفحة ٢٠ من العدد الثامن والعشرون . وفيما يلي نـورد جـزء من الجدول المذكور بعد تصويب ذلك الخطأ .

المركبـات الأليفاتية	الصفات / المركـب	الوزن الجزيئي
برافينات أحادية الرابطة	ميثـان	١٦,٠٤
	إيثـان	٣٠,٠٧
	بروبان	٤٤,٠٩
	بوتـان	٥٨,٣٢
أوليفينــــات وحيدة الرابطــة الضاعفــة	إيثيلـين	٢٨,٠٩
	بروبلين	٤٢,٠٨
	بوتنات :	
	١ـ بوتن	٥٦,١١
	مفروق ٢ـ بوتن	٥٦,١١
	مقرون ٢ـ بوتن	٥٦,١١
	آيزوبوتن	٥٦,١١
أوليفينات ثنائية الرابطة الضاعفة	٣,١ ـ بوتادائين	٥٤,١٠
	آيزوبرين	٦٨,١٢

مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية

مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية هيئة علمية مستقلة ملحقة إداريا برئيس مجلس الوزراء ، ومقرها الرياض ، ويجوز إنشاء فروع لها في المدن الأخرى بالمملكة .

تأسست **مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية** بالمرسوم الملكي برقم م/٦٠ في ١٨/١٢/١٣٩٧هـ ، تحت مسمى المركز الوطني السعودي للعلوم والتكنولوجيا ، وفي ٢٠/١٢/١٤٠٥هـ صدر المرسوم الملكي الكريم رقم م/٦١ بتغيير مسمى المركز الوطني للعلوم والتكنولوجيا إلى المركز الوطني للعلوم والتقنية وتكوين هيئة عليا يرأسها خادم الحرمين الشريفين .

ونظرا لتعدد أنشطة المركز وأهمية برامجه ومشاريعه وما يتوقع منه مستقبلا إن شاء الله في مجال العلوم والتقنية ، فقد صدر المرسوم الملكي الكريم رقم م/٨ في ١٩/٤/١٤٠٦هـ بتحويل مسمى المركز إلى « **مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية** »

تنص المادة الثالثة من نظام المدينة على أن تقوم بدعم وتشجيع البحث العلمي للأغراض التطبيقية ، وتنسيق أنشطة مؤسسات ومراكز البحوث العلمية في هذا المجال بما يتناسب مع متطلبات التنمية في المملكة ، والتعاون مع الأجهزة المختصة لتحديد الأولويات والسياسات الوطنية في مجال العلوم والتقنية من أجل بناء قاعدة علمية تقنية لخدمة التنمية في المجالات الزراعية والصناعية والتعدينية وغيرها ، والعمل على تطوير الكفاءات العلمية الوطنية واستقطاب الكفايات العالية القادرة للعمل في المدينة لتطوير وتطويع التقنية الحديثة لخدمة التنمية في المملكة .

الهيكل التنظيمي للمدينة

صدرت الموافقة السامية الكريمة رقم ٧/٢٣/م وتاريخ ١٩/٥/١٤٠٨هـ باعتماد قرار الهيئة العليا للإصلاح الإداري رقم ٢ وتاريخ ١٦/٥/١٤٠٨هـ الخاص بتنظيم **مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية** والذي إشتمل على المعاهد والإدارات التالية :-

المعاهد

- معهد بحوث الطاقة
- معهد بحوث الموارد الطبيعية والبيئة
- معهد بحوث الطاقة الذرية
- معهد بحوث البترول والصناعات البتروكيميائية
- معهد بحوث الفلك والجيوفيزياء
- معهد بحوث الفضاء
- معهد بحوث الأليكترونيات والحاسبات
- مركز الأجهزة العلمية

الإدارات

- الإدارة العامة للتوعية العلمية والنشر
- الإدارة العامة لبرامج المنح
- الإدارة العامة للمعلومات
- الإدارة العامة لبراءات الإختراع
- الإدارة العامة للمشاريع
- الإدارة العامة للشؤون الإدارية والمالية
- إدارة نقل التقنية
- ادارة التعاون الدولي
- إدارة التخطيط والمتابعة
- إدارة التطوير الإداري

الأعداد الصادرة من مجلة العلوم والتقنية
لعام ١٤١٤ هـ



محتويات العدد (٢٥)

- علم الإستشعار عن بعد
- التصوير الضوئي
- صور الرادار
- نظم المعلومات الجغرافية
- أقمار الإستشعار عن بعد.
- المبادىء الفيزيائية للاستشعار عن بعد
- المعالجة الرقمية للصور الفضائية

العلوم والتقنية
الإستشعار عن بعد
(الجزء الثاني)

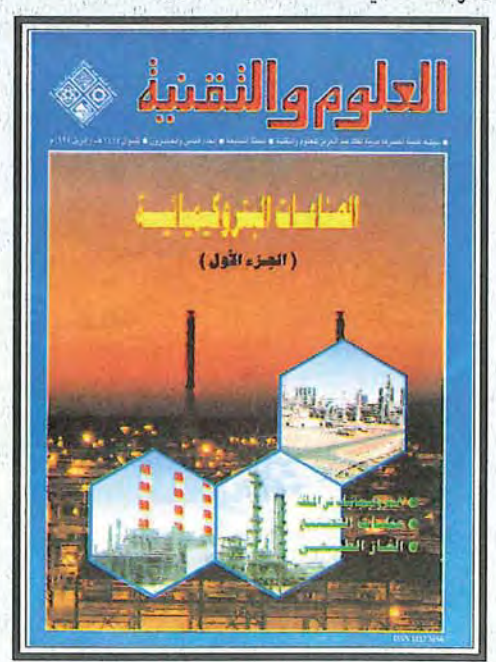
محتويات العدد (٢٦)

- دور الإستشعار عن بعد في دراسة ظاهرة معينة
- دراسة التصحر
- التطبيقات العسكرية
- الأرصاد الجوية
- دراسة المياه
- كشف التغيرات في الغطاء الأرضي
- الكشف عن المعادن
- التلوث البترولي
- الزراعة

العلوم والتقنية
النفط
النشأة والتكوين

محتويات العدد (٢٧)

- النفط والغاز الطبيعي
- مصائد ومكامن ومحابس النفط
- قصة نفط المملكة
- التأثيرات الصحية والبيئية للنفط
- نشاة وتكوين وهجرة النفط
- التنقيب عن النفط
- إنتاج النفط
- المياه المصحابة للنفط
- تكرير النفط .



محتويات العدد (٢٨)

- الصناعات البتروكيميائية
- المركبات الأليفاتية الأساس
- أجهزة التحليل الكيميائي
- الغاز الطبيعي
- المركبات العطرية
- الصناعات البتروكيمائية في المملكة
- النفط في الصناعات البتروكيميائية
- المفاعلات البتروكيميائية وعمليات التصنيع

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية
المملكة العربية السعودية - ١١٤٤٢ ص.ب - ٦٠٨٦

الإدارة العامة للتوعية العلمية والنشر
تليفون ٤٨٨٣٤٤٤/٤٨٨٣٥٥٥ - تحويلة ٣٤٠



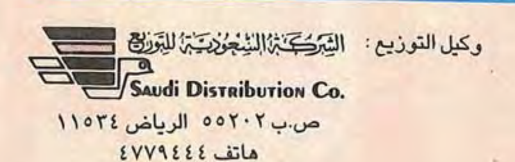
المعرض البيئي

الرياض : ٣-٢٦/٥/١٤١٥هـ
: ٨-٣١/١٠/١٩٩٤م

- ينظم مشروع التوعية البيئي السعودي بوساطة وزارة الدفاع والطيران ممثلة في لجنة التوازن الإقتصادي ومصلحة الأرصاد وحماية البيئة .
- يهدف المشروع إلى ما يلي :-

* تعريف أفراد المجتمع بمفهوم البيئة بشكل عام وبواقع البيئة السعودية بشكل خاص .
* تعميق الإحساس بأهمية الوعي البيئي كأساس في عملية التنمية المتواصلة للدولة.
* التعرف على خصائص ومواصفات البيئة السليمة والعوامل المؤثرة عليها .
* تطبيع عادات الأفراد تجاه البيئة ومواردها الطبيعية .
* إبراز جهود المملكة في المحافظة على البيئة والتعريف بنشاطات وأدوار الأجهزة ذاتها.
* التأكيد على دور المواطن السعودي في حماية البيئة والمحافظة عليها .
* التأكيد على الموازنة بين التنمية المتواصلة وسلامة البيئة بحيث لايحدث خلل في معدلات التنمية ولا تحدث أضرار بالبيئة .

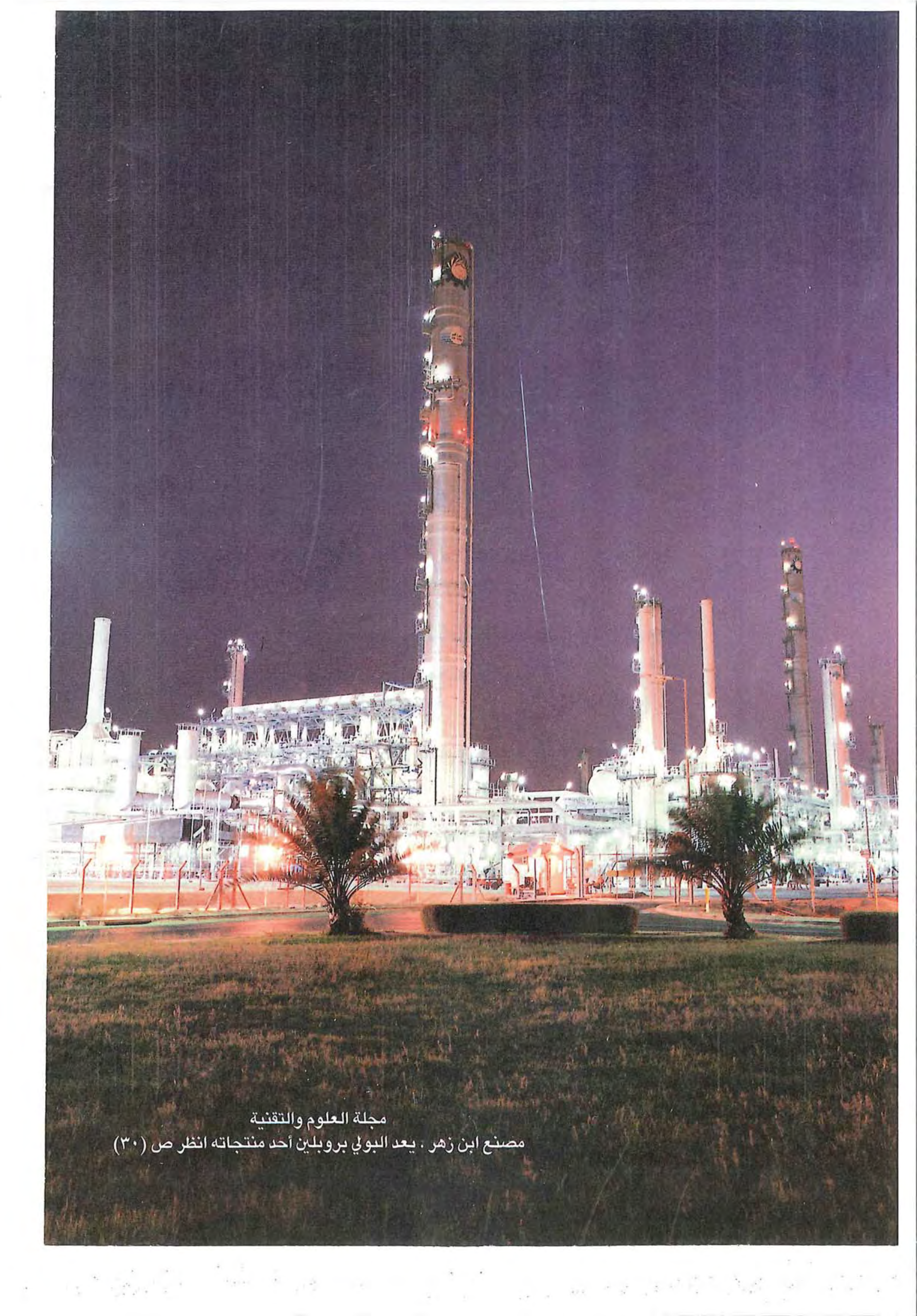
وكيل التوزيع : الشركة السعودية للتوزيع



Saudi Distribution Co.

ص.ب ٢٠٢٠٢ ٥٥٢٠٢ الرياض ١١٥٣٤
هاتف ٤٧٧٩٤٤٤

مطابع الشرق الأوسط
تلفون ٤٠٢٧٦٢٣ - الرياض



مجلة العلوم والتقنية
مصنع ابن زهر . يعد البولي بروبلين أحد منتجاته انظر ص (٣٠)





● مجلة علمية فصلية تصدرها مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية ● السنة الثامنة ● العدد الحادي والثلاثون ● رجب ١٤١٥ هـ/ ديسمبر ١٩٩٤م

الصناعات البتروكيميائية

(الجزء الثالث)

- المواد البلاستيكية
- المنظفات الصناعية
- النايلون

ISSN 1017 3056

بسم الله الرحمن الرحيم

العلوم والتقنية

مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية
KING ABDULAZIZ CITY FOR SCIENCE AND TECHNOLOGY

منهـــاج النشـــر

أعزاءنا القراء :

يسرنا أن نؤكـد على أن المجلة تفتح أبوابها لمساهمتكم العلميـة وإستقبال مقالاتكم على أن تراعي الشروط التالية في أي مقال يرسل إلى المجلة : ـ

١ ـ يكـون المقال بلغة علمية سهلـة بشرط أن لايفقد صفته العلميـة بحيث يشتمل على مفاهيم علمية وتطبيقاتها .

٢ ـ أن يكون ذا عنوان واضح ومشوق ويعطي مدلولاً على محتوى المقال .

٣ ـ في حالة الإقتباس من أي مرجع سواء كان إقتباساً كلياً أو جزئياً أو أخذ فكرة يجب الإشارة إلى ذلك ، وتذكر المراجع لأي إقتباس في نهاية المقال .

٤ ـ أن لايقل المقال عن أربع صفحات ولا يزيد عن سبع صفحات طباعة .

٥ ـــ إذا كان المقــال سبق أن نشر في مجلة أخـرى أو أرسل إليهـا يجب ذكر ذلك مع ذكـر إسم المجلة التي نشرته أو أرسل إليها .

٦ ـ إرفاق أصل الرسومات والصور والنماذج والأشكال المتعلقة بالمقال .

٧ ـ المقالات التي لا تقبل النشر لا تعاد لكتابها .

يمنح صاحب المقال المنشور مكافأة مالية تتراوح ما بين ٣٠٠ إلى ٥٠٠ ريال .

محتويـات العـــدد



المواد الرغوية — المواد اللاصقة — المستحضرات الطبية







المراســـــلات

مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية
الإدارة العامة للتوعية العلمية والنشر
ص.ب ٦٠٨٦ ـ الرمز البريدي ١١٤٤٢ ـ الرياض
ترسل المقالات باسم رئيس التحرير ت : ٤٨٨٣٤٤٤ ـ ٤٨٨٣٥٥٥
Journal of Science & Technology
King Abdulaziz City For Science & Technology
Gen. Direct. of Sc. Awa. & Publ. P.O. Box 6086
Riyadh 11442 Saudi Arabia



قراءنا الأعزاء

يسر هيئة تحرير المجلـة أن تضع بين أيديكم الجزء الثالث والأخير من الصنـاعات البتروكيميـائيـة ، وذلك بعـد أن توالى صـدور الجزئين الأول والثاني ، وكـان متوقعـاً أن يصدر الجزء الثـالث بعـدهما مباشرة ، إلا أن موعد افتتـاح « مشروع التوعية البيئية السعودي » الذي كـان متوقعاً أن يتزامن مع صدور العدد الثلاثون فقد رؤي أنه من الواجب مشاركة المجلة الفعلية في هـذه المناسبـة الهامة . فصـدر العدد الثـلاثون متضمنـاً بعض القضايا البيئية ذات العلاقة.

قراءنا الأعزاء

وإننا إذ نعود لتكملة السلسلة السابقة ليحدونا كبير الأمل في أن نحوز على رضاكم وأن نكـون قد وفقنـا في إكمال حبات العقد الـذي بدأنـاه بعدد النفط ـ المصدر الـرئيس للصناعات البتروكيميائيـة ـ ، ثم تلا ذلك الجزء الأول من الصناعات البتروكيميـائية الذي غطى المنتجات الأوليـة ، بعدها تم تناول المنتجات الوسطية في الجزء الثاني ، وها نحن نقوم بإصدار آخر السلسلة بتناول المنتجات النهائية في هذا الجزء .

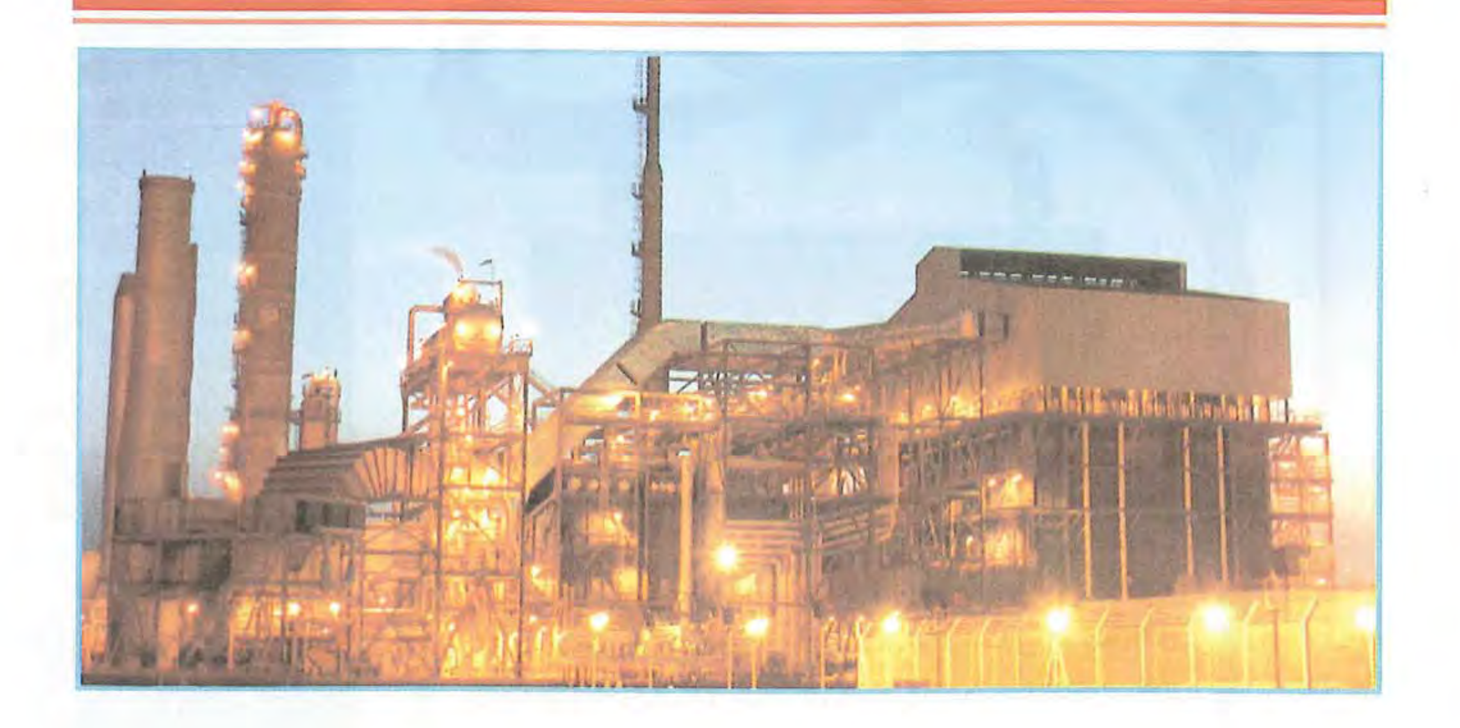
يتنـاول هـذا العـدد المواد البـلاستيكيـة ، والمواد الـرغـويـة ، والمواد الـلاصقـة ، والمطـاط الصنـاعـي ، والأليـاف الصنـاعيـة ، والنـايلـون ، والـدهـانـات البتروكيميـائيـة ، والمنظفـات الصنـاعيـة ، والأسمـدة النيتروجينية من البتروكيميـائيات ، والمبيـدات ، والصناعات الـدوائية ، وأخيراً إحصـائيات عن الصنـاعات البتروكيميـائيـة . هذا بـالإضافـة إلى الأبواب الثابتة التي تعالج بعض القضايا العلمية وتهم القارىء .

وفي الختام لايسعنـا إلا أن نشكركم على دعمكم المتـواصل واقتراحاتكم البناءة لتحقيق الهدف المنشود ، والله نسأل أن يسدد خطى الجميع .

والله من وراء القصد ،،،

* * *





مجمع سابك الصناعي للبحث والتطوير

يعد منهج البحث والتطوير من الركائز الاساسية التي تقوم عليها المنشآت الاقتصادية وعلى وجه الخصوص الصناعية منها ، حيث يمنحها القدرة على تلبية المتطلبات المتجددة والمتطورة للسوق ، ومن ثم تكون أكثر منافسة للمنشآت الاقتصادية ذات النشاط المشابه ، مما يمكنها من تحقيق الأهداف التي شيدت من أجلها تلك المنشآت .

ومن هذا المنطلق تولي الشركة السعودية للصناعات الاساسية (سابك) جانب البحث والتطوير والاهتمام اللائق به ، فقد قامت الشركة ببناء مجمع سابك الصناعي للبحث والتطوير الذي اكتمل بناؤه واصبح جاهزاً للتشغيل في عملية متدرجة بدأت في أواخر عام ١٩٩١م .

ويرتبط المجمع بالإدارة العامة للأبحاث والتطوير بالشركة التي تتمثل مهامها فيما يلي :ـ

* دعم وتعزيز قدرة سابك الصناعية للمنتجات التجارية والتطوير المستمر لعملية التصنيع طبقاً لاحتياجات العملاء .

* القيام بأبحاث تجريبية باستخدام المحفزات المعروفة والمشكلة حديثاً وتقديم خيارات لمحفزات أخرى وتقديم الدعم لحل المشاكل التي تواجه الشركات الصناعية التابعة لسابك.

* المشاركة في تقويم التقنيات الجديدة وإجراء أبحاث تطبيقية لتطوير تقنيات جديدة وتقديم الدعم للتطوير والاستخدام التجاري الأمثل لتقنيات تنتج عن أبحاث جديدة .

* تقديم خدمات تحليلية موثوقة للمساعدة في تطوير أصناف لمنتجات جديدة في الأسواق القائمة حالياً والاسواق الجديدة.

* دعم المصانع فيما يتعلق بتطوير طرق اختبار المنتج .

* المشاركة في مشاريع الأبحاث الخارجية ذات الفائدة الكبرى لسابك .

* تقديم خدمات متخصصة مثل التحكم في التآكل والهندسة البيئية والمعدات الدوارة لجميع مصانع سابك.

الموقع

يقع مجمع سابك الصناعي للبحث والتطوير في المنطقة الصناعية الثانية جنوب مدينة الرياض ، حيث يشغل المجمع موقعين ،

الأول تبلغ مساحته ٢٣,٢٢٥م٢ ، والموقع الثاني وهو أصغر مساحة من الأول ويقع ايضاً ضمن المدينة الصناعية الثانية ويشغله مختبر الخدمات الفنية الذي تأسس عام ١٩٨٤م وتم دمجه في مجمع سابك الصناعي للبحث والتطوير في أوائل عام ١٩٩٠م.

أهداف المجمع

كان تركيز المجمع في بداية الانشاء على تطوير قطاع اللدائن ، إلا أن الشركة رأت أنه من الأهمية بمكان أن يغطي نشاطه جميع ما تقوم به الشركة من صناعات ، وتتمثل الأهداف الحالية للمجمع في الآتي : ـ

١ـ تعزيز القدرة التنافسية لمنتجات الشركة السعودية للصناعات الأساسية (سابك) في السوق العالمية.

٢ـ ضمان تحقيق الجودة العالية للمنتجات وتحقيق أعلى المعدلات الإنتاجية مع المحافظة على جوانب السلامة.

٣ـ السعي لإيجاد أفضل الطرق والوسائل لتقليل تكاليف الانتاج وزيادة الربحية.

٤ـ الاقتصاد في استخدام موارد سابك إلى حدها الأدنى وابتكار وتطوير تقنيات جديدة.

أقسام المجمع

يمارس المجمع نشاطه في مجال البحث والتطوير من خلال الإدارات التالية :ـ

١ـ إدارة الابحاث

٢ ـ إدارة التطوير

٣ـ إدارة التشغيل والصيانة

٤ـ إدارة مختبر الخدمات الفنية

وتقوم كلاً من إدارة الأبحاث وإدارة التطوير وإدارة مختبر الخدمات الفنية بأداء وظائف متماثلة من البحث والتحليل ولكنها تختلف في كون أن إدارة الأبحاث تقوم بالتعامل مع قطاع منتجات "اللدائن" بسابك في حين تتولى إدارة التطوير مجالات المنتجات الأساسية غير البلاستيكية مثل ، الكيميائيات عموماً ، والأسمدة والمعادن ، بينما تتعامل إدارة مختبر الخدمات الفنية مع منتجات أخرى مثل الألياف الصناعية والأسمدة والكيميائيات المتخصصة ، أما إدارة التشغيل والصيانة فتقوم بمسؤولية العناية اليومية بالمجمع وتشغيله بما في ذلك المصنعين التجريبيين للبولي إيثيلين بموقع المجمع.



● أحد مصانع سابك .

يقوم بتنفيذ وظائف البحث والتطوير بالمجمع خبراء مقسمون إلى مجموعات على أساس المنتجات والتقنيات وتخصصاتهم التحليلية ، حيث يعمل هؤلاء الخبراء على تشكيلة واسعة من الأجهزة المتطورة تشمل جهاز الأشعة تحت الحمراء، وجهاز الرنين المغناطيسي النووي (NMR) ، وجهاز أشعة إكس، وجهاز الكروماتوجرافيا الإنفاذية (GPC) ، وجهاز الكروماتوجرافيا الغازية ومقياس الطيف الشامل ، ومجهر فحص إلكتروني متطور.

ويتم استخدام الأساليب الفنية التحليلية للتحليل الطيفي والتحليل الكروماتوجرافي ، وكذلك التحليل الدقيق وقياس حجم الجزيء ، كما تستخدم الأساليب التحليلية لدراسة التركيب الجزيئي وصفات المواد البلاستيكية ، ويشمل التحليل الكروماتوجرافي تحليل وتحديد مستويات آثار المواد المضافة في البوليمرات والمواد الهيدروكربونية الأخرى.



● مبنى المختبرات في مجمع سابك الصناعي .

* المصدر : أخبار سابك (٤٦) ديسمبر ١٩٩٣م.











المواد البلاستيكية

م : فارس دباس السويلم

تتبوأ صناعة المواد البلاستيكية (اللدائن) في عصرنا الحاضر مركزاً مرموقاً ورائداً بين الصناعات البتروكيميائية الحديثة ، ويرجع ذلك إلى اتساع مدى استعمالاتها في حياتنا اليومية ، لما لها من خواص ومميزات أهلتها لتكون بديلاً فعالاً لكثير من المواد التقليدية كالحديد والخشب ... وغيرها ..

وترجع تسمية المواد البلاستيكية بهذا الاسم إلى قابليتها للتشكل أو القولبة عند التسخين أو الضغط أو الإثنين معاً ، ولا يتغير شكلها عند زوال هذه المؤثرات ، ومن ثم يمكن استخدامها في أغراض مختلفة .

ومما يميز تلك المواد ويزيد من انتشارها أنها رخيصة الثمن ، خفيفة الوزن ، مقاومة للتآكل ، سهلة التشكل ، عازلة للحرارة والكهرباء ، عالية الصلابة ، مقاومة جيدة للمواد الكيميائية والمذيبات ، وذات مرونة عالية ، لهذا أصبحت صناعة تلك المواد منافساً قوياً لكثير من الصناعات الأخرى بل إنها أضحت بديلاً مفضلاً في كثير من الاستخدامات مثل صناعة مقدمة سفن الفضاء ، بدلا من الفلزات ، لتقليل تأثير الحرارة الناتجة عن الاحتكاك ، وإنتاج البيوت والمرشحات البلاستيكية .. وغيرها ، إضافة إلى إمكانية إستخدامها في تصنيع بعض أعضاء الإنسان التالفة .

ولا يقف الأمر عند ذلك بل إن المواد البلاستيكية تخضع لعمليات تطوير وتحسين مستمرين مما يؤدي إلى إيجاد أنواع أخرى ذات مواصفات جيدة ومحسنة، وقد تم تطوير بعض أنواع من البلاستيك تصل درجة انصهارها إلى ٢٠٠٠°م مما يؤهل استخدامها في تكسية المعادن لجعلها مقاومة للتآكل .

أنواع المواد البلاستيكية

تندرج جميع أنواع المواد البلاستيكية التى نستخدمها في حياتنا اليومية ضمن نوعين هما :ـ

● البلاستيك الحراري

البلاستيك الحراري (Thermoplastic - TP) هو البلاستيك القابل للتلدن والانصهار بالحرارة ، والتيبس بإبعاد المصدر الحراري عنه عدة مرات دون تغير في تركيبه الكيميائي . ويرجع ذلك إلى ضعف الروابط بين جزيئاته مما يساعد على سهولة تفككها وتشكلها . ويشبه البلاستيك الحراري في تلدنه وتيبسه الزجاج والحديد .

ويوضح الجدول (١) أهم أنواع البلاستيك الحراري ، خواصها ، أهم استخداماتها .

● البلاستيك المتصلد

يمكن تعريف البلاستيك المتصلد (Thermosetting Plastic - TS) بأنه البلاستيك الذى تؤدي معالجته بالحرارة إلى تغيرات كيميائية في داخله مما يجعله يتلدن وينصهر بالحرارة ثم يتيبس عند إبعاد مصدر الحرارة عنه ويصبح قاسياً بشكل نهائي ولايمكن إعادة تليينه وتشكيله عند تعرضه للحرارة مرة أخرى . ويشبه البلاستيك المتصلد الأسمنت أو الجص .

النــــوع	أهـم الخواص	الاستخــــدامات
ـ بولي الإيثيلين منخفض الكثافة (LDPE) .	جيد التوصيل للكهرباء . عالي المرونة ، يتأثر بالمذيبات . درجة انصهاره ١١٠أم .	الصفائح البلاستيكية الرقيقة والشفافة للتغليف ، الأكياس البلاستيكية ، تغليف الأسلاك الكهربائية .
ـ بولي الإيثيلين مرتفع الكثافة (HDPE) .	خصائص (LDPE) نفسها إلا إن مرونته أعلى ومقاومته للمذيبات العضوية أكبر .	أدوات منزلية ، أنابيب مياه ، لعب الأطفال .
ـ بولي البروبلين (PP) .	مرونته وصلابته أعلى من بولي الإيثيلين .	استخدامات الـ (HDPE) نفسها.
ـ بولي كلوريد الفينيل (PVC) .	عازل جيد للحرارة والكهرباء .	الحاويات ، الصفائح ، الأدوات الصحية ، القناني والأنابيب ، الشبابيك ، الأبواب المنزلية ، العزل الحراري .
ـ بولي خلات الفينيل (PVA) .	جيد الالتصاق لا يتأثر بالدهون والزيوت .	المواد اللاصقة والأصباغ .
ـ بولي الستايرين (PS) .	الشفافية والصلابة .	الأدوات المنزلية ، رضاعات الأطفال.
ـ بولي رباعي فلور الإيثيلين (PTFE) .	مقاوم للمواد الكيميائية ، معامل احتكاكه قليل جداً ، صعب التشكيل .	معدات وأجهزة الصناعة الكيميائية .
ـ بولي الأميد (PA) .	صلابته ومقاومته للحرارة عالية، غير قابل للكسر، مقاوم للمواد الكيميائية .	الأقمشة ، الألياف ، بعض أجزاء المكائن الحرارية، بعض قطع السيارات .
ـ بولي الإستر (PES) .	مقاوم للحرارة واللهب والمواد الكيميائية ،جيد التوصيل للكهرباء .	الألياف ، الأقمشة ، عبوات الشرب ، مواد الديكور .
ـ بولي ميثيل ميثا أكريلات (PMMA) .	شفاف ، سهل الخدش بسبب ليونته العالية .	بديل للزجاج ، الأسنان ، الأنابيب ، الألواح .

● جدول (١) بعض أنواع البلاستيك الحراري ، خواصها ، أهم استخداماتها .





● صورة بعض أشكال المواد البلاستيكية .

ويوضح الجدول (٢) أهم أنواع البلاستيك المتصلد ، خواصها ، أهم إستخداماتها ، وتوضح الصورة في أعلا الصفحة بعض أشكال المواد البلاستيكية ـ الحرارية والمتصلدة ـ التى نراها ونستخدمها في حياتنا اليومية .

تشكيل البلاستيك

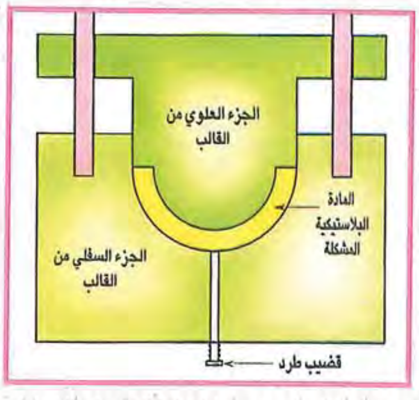
يتم تشكيل (قولبة) المواد البلاستيكية ، التي توجد عادة على شكل حبيبات أو مساحيق أو قشور ، بإجراء بعض العمليات كالتسخين والضغط والصب وغيرها ، لإخراج المادة البلاستيكية الخام في الشكل المطلوب لتكون صالحة للاستعمالات المختلفة . ومن أهم طرق التشكيل مايلي :ـ

● الضغط

يتم التشكيل بالضغط (Pressure Molding) ، شكل (١) ، بوضع المادة البلاستيكية المراد تشكيلها في الجزء السفلي من القالب الذي يكون ثابتاً ، ثم يتحرك الجزء العلوي من القالب مع الضاغط إلى أسفل ويقفل القالب ، وتحت تأثير الضغط ودرجة الحرارة تتصلب المادة ، ويلي ذلك تحرك الضاغط إلى أعلى فينفتح القالب وتخرج القطعة في حالتها النهائية وبالشكل المطلوب .

وتعد طريقة التشكيل بالضغط من أقدم طرق التشكيل ، ويعتمد مقدار الحرارة والضغط المطلوبين للتشكيل على طبيعة المادة المراد تشكيلها ، وعادة تصل درجة الحرارة إلى ١٥٠°م بينما يتراوح الضغط من ٦٠ إلى ٢٠٠ ضغط جوي .

وتخضع المادة المشكلة لعمليات تشطيب للتخلص من بعض الزوائد البسيطة للمحافظة على شكل المنتج النهائي .



● شكل (١) مخطط مبسط لعملية التشكيل بالضغط .

النـــوع	أهـم الخواص	الاستخـــدامات
ـ أمبنية	عـازل جيد للكهـربـاء ، مقاومـة جيـدة للمـواد الكيميـائيـة عـدا الأحماض والقواعد القوية جداً .	الغــلاف الخارجي لـلأجهـزة الكهـربائيـة كالمراوح والمفـاتيح ، المواد الــلاصقـة ، الصفــائح البلاستيكية .
ـ فينولية	تتحمل درجة حـرارة عاليـة تقاوم الأحماض القـويـة نسبيـاً وبعض المذيبات مقاومة جيدة للهب .	هيكل الهاتف ، التليفــزيــون ، المذيـاع ، الصفائح البـلاستيكيـة ، المواد اللاصقة .
ـ إيبوكسية	تتحمل إجهادات ميكانيكية عالية .	ربط أجزاء الطائرة ببعض .
ـ يورثينات	عازل جيد للحرارة والضوء .	الألياف والأقمشة والمواد اللاصقة والمواد العــازلــة والمواد المالئــة للفراغات بين الصفـائح المعدنية ، المبردات .
ـ سليكونات	تتحمل درجات حرارة عـالية ، قوة لصق عالية ، سطحها طارد للماء .	مـواد لاصقـة ومالئـة للشقـوق ، عزل المحركات الكهربائية .

● جدول (٢) بعض أنواع البلاستيك المتصلد ، خواصها ، أهم استخداماتها .

ويـوجـد في الوقت الحاضر آلات قـولبـة بـالضغط متعددة القـوالب حيث يتم إنتـاج مـايقارب ٦٠ مـادة بلاستيكيـة في الساعـة الواحدة .

تستخـدم طـريقـة التشكيل بـالضغط بصفة أسـاس في تشكيل أنواع البـلاستيك المتصلـد كما أنها تستخدم على نطـاق ضيق جـداً في تشكيل بعض أنـواع البــلاستيك الحراري مثل بـوليمـرات بـولي الإيثيلين منخفض وعالي الكثافة .

ومن أهم المواد البـلاستيكيـة التى تنتج بـواسطة هـذه الطـريقـة الأدوات المنزليـة ، الأدوات الصحيـة ، الأدوات الكهـربـائيـة ، لوحات الإعلانات وغيرها .

● الحقــن

يتم التشكيل بالحقن (Injection Molding)، شكل (٢) ، بإدخـال المادة البـلاستيكيـة المـراد تشكيلهــا في اسطـوانـة ساخـنـة تتحـول فيهـا المــادة إلى مــادة لدنـة (سائلة) تحقن بـواسطــة الكبـس داخـل القالـب ، الذي يبرد خـــلال عمليـة الحقن، فتبرد وتأخـذ شكل القــالـب ، تحرر القطعــة وتخرج في الشكل المطلوب .

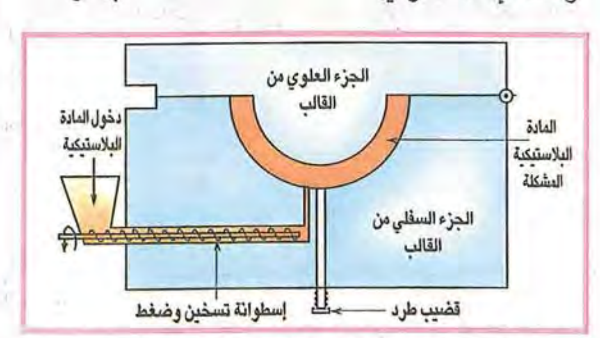
يصلح هذا النوع من القولبة للبلاستيك الحراري فقط . ولايصلح لقولبـة البلاستيك المتصلد نظراً لانصهاره وتجمده بسرعة مما يفقده المرونة اللازمة لعملية التشكيل.

ومن أهم منتجـات التشكيـل بـالحقن ، الأواني المنزلية، الأحذيـة، صناديق التعبئة، قطــع وأدوات صنــاعيــة كالـــبرادات والغسـالات وغيرها .

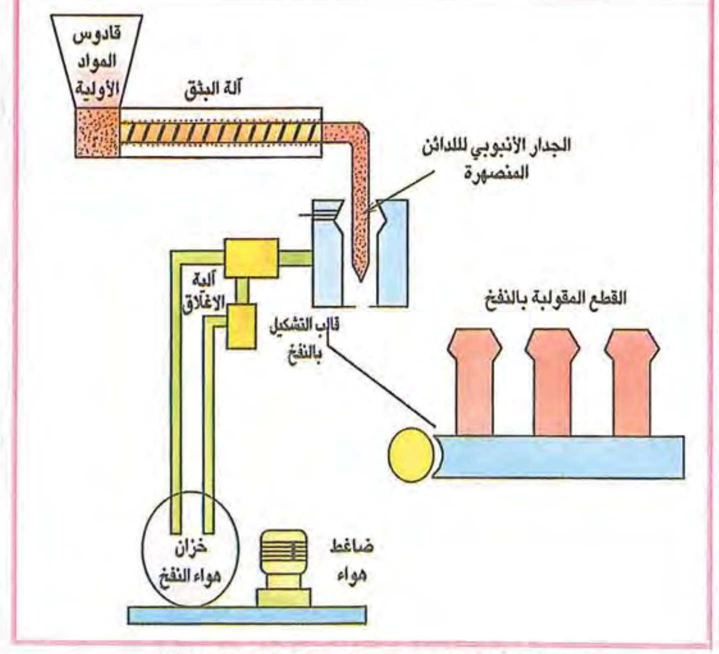
● النفـــخ

يـوضح الشكل (٣) مخططـاً مبسطـاً لعمليـة التشكيل بــالنفخ (Blow Molding) التى تتم بتسخين المادة ودفعهـــا إلى داخل القالب بواسطـة تيار قوي من الهواء بحيث تنتشر المادة البلاستيكية بصـورة متساوية على الجدار الـداخلي للقالب وتـأخذ شكلـه ، يلي ذلك فتـح القــالـب ورمي القنينــة أو الحاوية المصنوعة إلى خارجه .

ومن أهم المواد البلاستيكيـة الناتجة عن استخدام هـذه الطريقـة القناني ، البراميل ، ألعاب الأطفـال ، أدوات حفظ السوائل ، قطع توزيع الهواء في السيارة ... وغيرها .



● شكل (٢) مخطط مبسط لعملية التشكيل بالحقن .



● شكل (٣) مخطط مبسط لعملية التشكيل بالنفخ .

● البثق

يستخـــــدم التشكيـــــل بالبثـــــق (Extrusion Molding) ، شكل (٥) ، لتصنيع المواد البلاستيكية المتصلدة (TP) وذلك عن طريق العجن اللولبي والتلدين بالحرارة المستمرة في اسطوانة تحتوي لولباً يدور فيدفع العجينة الملدنة للأمام نحو فوهة الخروج الموجودة في نهاية اسطوانة البثق . وتساعد فتحات البثق المركبة على الفوهة على انتاج مجموعة لا نهائية من أشكال المقاطع المنبثقة المستمرة الطول والتي تقطع حسب الطول المرغوب فيه .

ومن أهم منتجات هذه الطريقة : أنابيب المياه ، المواسير الرقيقة اللينة ، الصفائح الملفوفة ، رقائق التغليف ، الأغطية العازلة للحرارة والرطوبة .. وغيرها .

● التلييف

تستخدم القولبة بالتلييف لتحويل المادة البلاستيكية إلى ألياف عن طريق تسخينها وتحولها إلى مادة لدنة ، وضغطها خلال منخل ذى ثقوب صغيرة جداً فتخرج المادة من المنخل على شكل ألياف وتبرد ثم تلف بواسطة اسطوانة متحركة .

ومن أهم منتجات التشكيل بالتلييف ألياف : النايلون ، البوليستر ، الأكريلونتريل، بولي رباعي فلورو إيثيلين .

● السكب

يتم التشكيل بالسكب عن طريق صب المواد البلاستيكية السائلة في قالب للحصول على منتج معين بالشكل المطلوب . ومن أهم المواد البلاستيكية المستخدمة في هذه الطريقة مايلي :-

※ **الأكريليك :** وتتم عملية التشكيل بصب المونوميرات أو المبلمرات جزئياً في قالب ثم تسخن لاستكمال عملية البلمرة حرارياً ، ويستعمل السائل الناتج في صناعة الأسنان ، الصفائح ، القضبان ، الأنابيب .

※ **بولي أميد :** وتتم عملية بلمرة المونومير بوجود بعض الأحماض وبلاماءات الأحماض التي تعمل كمواد محفزة ، ومن صفات المنتج النهائي لهذه الطريقة الصلابة العالية وغير القابلية للكسر ولذا يستخدم في تشكيل بعض قطع السيارات ... وغيرها .

※ **بولي كلوريد الفينيل :** ويستخدم لصب صفائح رقيقة حيث يشكل المحلول المناسب لنوعية الصفيحة ، ثم يُسكب ويُفرد على شكل صفائح ثم تلف الصفائح الناتجة على بكرات لتكون جاهزة للاستعمال .

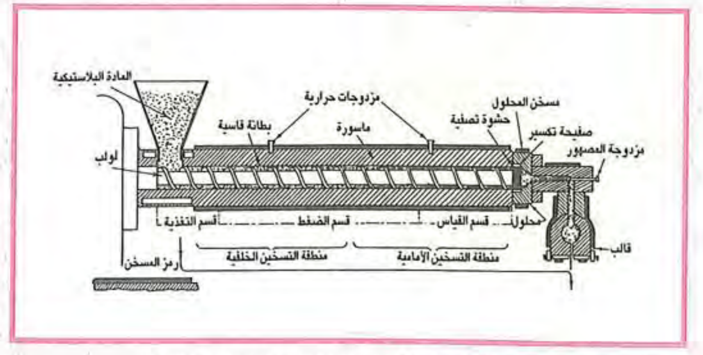
الآثار البيئية للبلاستيك

على الرغم من المزايا العديدة التي ذُكرت وأكسبت المواد البلاستيكية مكانة مرموقة في مجالات الحياة المختلفة إلا إن لهذه المواد أثراً واضحاً في تلوث البيئة يرجع إلى عدة عوامل منها مايلي : -

● تصاعد الأبخرة والغازات والعوالق الصلبة الخانقة والسامة عند صناعة البلاستيك وحرق مخلفاته .

● صعوبة تحلل البوليمرات ذات الوزن الجزيئي الكبير (أكثر من ١٠,٠٠٠ وحدة) وكذلك البوليمرات المحتوية على المركبات الكيميائية المثبتة لها مثل ثنائي وثلاثي فوسفات الرصاص القاعدي .

● التزايد المستمر في حجم صناعة المواد البلاستيكية بأنواعها وأشكالها وأحجامها المختلفة وما ينتج عنه من مخلفات كثيرة ومتنوعة .



● شكل (٥) مخطط مبسط لعملية التشكيل بالبثق .

ويمكن التخلص من النفايات البلاستيكية بثلاث طرق هي : الطمر تحت سطح الأرض ، الحرق في محارق خاصة للإستفادة من الطاقة الناتجة ، وإعادة التدوير والتشكيل مرة أخرى .

وتعد طريقة إعادة تدوير النفايات وتشكيلها من أنجح الطرق الثلاث ، وتتم بجمع وفرز وتجهيز وصهر النفايات وإعادة تشكيلها في صورة منتجات بلاستيكية جديدة .

ويمكن إعادة تدوير وتشكيل نفايات البلاستيك الحراري (TP) بأنواعها المختلفة مثل بولي الإيثيلين ، بولي البروبلين ، بولي كلوريد الفينيل وغيرها عدة مرات لتميزها بالتلدن والإنصهار بالحرارة . بينما يصعب إعادة تشكيل نفايات البلاستيك المتصلد (TS) مثل الفينول فورم الدهيد ، الميلامين فورم الدهيد ، اليوريا فورم الدهيد لعدم قابليتها للتلدن والإنصهار مرة أخرى وبالتالي تعد هذه النفايات من ملوثات البيئة .

وللإقلال من الأخطار الناجمة عن استخدام منتجات المواد البلاستيكية ومخلفاتها هناك مجموعة توصيات هامة يجب الأخذ بها من قبل الأفراد والدولة ومؤسسات حماية البيئة وهي كالتالي :-

● الإقلال من إستعمال الأوعية البلاستيكية في حفظ السوائل .

● تفريغ الأطعمة المحفوظة في عبوات بلاستيك فور الحصول عليها ، وعدم ترك الأطفال يعبثون بالأكياس الملونة المستعملة في حفظ أو تغليف الأطعمة .

● عدم ارتداء الملابس المصنوعة من الالياف الصناعية داخل المطابخ أو الورش أو المعامل وغيرها تلافيا لاشتعال النار فيها .

● تأسيس صناعات تعتمد على إعادة تصنيع اللدائن .

● وضع المواصفات اللازمة لتعبئة السوائل والأغذية في عبوات من البلاستيك المعالج بمواد كيميائية غير ضارة تضمن صحة وأمن المستهلك .

● وضع مواصفات المحارق النموذجية التى تضمن الحرق الكامل للنفايات وعدم تصاعد الغازات السامة والمواد المتخلفة عن عمليات الحرق .



المواد البلاستيكية الرغوية

د. جمال خالد الرفاعي

المواد البلاستيكية الرغوية عبارة عن لدائن تحتوي على خلايا ـ مسامات موزعة ـ في كامل كتلتها . وتختلف الخلايا حسب طريقة التصنيع ، فهي إما مغلقة ، حيث تحاط الخلية الواحدة تماماً بجدرانها ، أو مفتوحة بعضها على بعض ، وتتفاوت كثافة هذه المواد تفاوتاً كبيراً حيث تتراوح بين ١,٦ إلى ١٠٤١كجم/م٣، كما تتفاوت في تماسكها بين المواد الصلبة ــ الأكثر شيوعاً بسبب خصائص العزل التي تميزها ، والتي تناسب استخدامات البناء وأوعية الثلج ــ والمواد المرنة التي تستخدم في المفروشات المرنة الطرية .

أُنتجت البوليمرات الرغوية الأولى ـ المتمثلة في المطاط ـ في العشرينيات من هذا القرن ، تلى ذلك في الثلاثينيات إنتاج بوليمرات رغوية محضرة من راتنج اليوريا، ثم من بولي كلوريد الفينيل المرن ومواد البولي يوريثان ، ثم تطورت إلى إنتاج رغوات البولي إيثيلين ورغوات البولي ستايرين المبثوقة ، ورغوات بولي كلوريد الفينيل الصلب ، ورغوة الراتنج الفينولي والرغوات الناتجة عن حبيبات البولي ستايرين وراتنجات الإيبوكسي والسيليكونات ثم رغوات البولي أميد والبولي كربونات والبولي سلفون والبولي إيميد ... إلخ .

إنتاج البلاستيك الرغوي

يعد عامل النفخ من أهم المواد التي يعتمد عليها انتاج البلاستيك الرغوي بجانب البوليمر والمواد المضافة . ويطلق عامل النفخ على المواد التي تنتج الغاز المستخدم في نفخ البوليمر لتشكيل خلايا المواد الرغوية . ويعد حجم المسامات الغازية الموجودة في المواد البلاستيكية الرغوية أكبر بكثير من حجم مادة هيكل المادة الرغوية (البوليمر والمواد المضافة) ، فعلى سبيل المثال يبلغ حجم المسامات الغازية في مادة رغوية كثافتها الظاهرية ١٠ كجم/م٣ حوالي ٩٩٪ من حجم المادة البلاستيكية الرغوية .

وتنقسم طرق صناعة المواد الرغوية البلاستيكية إلى ثلاثة مجموعات هي :ـ

● المجموعة الأولى

تعتمد طريقة هذه المجموعة على إضافة الغاز ضمن الكتلة البلاستيكية خلال عملية التصنيع ، يتم تشكيل البلاستيك الرغوي بخفق الهواء أو غاز آخر ـ مثل النيتروجين ـ داخل المادة اللدنة المنصهرة كما هو الحال في رغوات اليوريا ـ فورمالدهيد والبولي فينيل فورمالدهيد ، كما يمكن إدخال الهواء أو غاز آخر أو مواد هيدروكربونية ذات درجة غليان منخفضة مثل بوتان ، بنتان ، أو سوائل هيدروكربونية هالوجينية طيارة مثل كلورو فلور الميثان داخل كتلة المادة اللدنة (البلاستيكية) ، ثم تشكيل الخلايا بالقياس المرغوب بتمديد فقاعات الغاز بوساطة التسخين أو تخفيف الضغط . بعد ذلك يتم تجميد أو تثبيت هيكل الرغوة بوساطة التبريد في حالة الرغوات اللدنة حرارياً ، أو نتيجة لتفاعل الترابط المتقاطع (Cross-Linking) ـ مثل مايحدث في اللدائن المتصلدة حرارياً ـ بين سلاسلها الجزيئية أثناء تشكل الرغوة .

● المجموعة الثانية

تعتمد طريقة هذه المجموعة على إنتاج الغاز ضمن الكتلة البلاستيكية أثناء عملية التصنيع حيث يتم إنتاج غاز النفخ كيميائياً أثناء سير تفاعلات إنتاج البوليمر ، وتستخدم في هذه الحالة عوامل نفخ كيميائية عبارة عن مواد صلبة موزعة بدرجة عالية التجانس . ويتم اختيار عوامل النفخ من مواد كيميائية تتفكك بتأثير الحرارة الناتجة عن تفاعل البلمرة . ومن عوامل النفخ الكيميائية العضوية الشائعة مركب آزو ثنائي كربون أميد الذي يعطي غاز النيتروجين وغاز أول أكسيد الكربون عند درجة حرارة ٢٠٠°م تقريباً . كذلك يمكن استخدام عوامل نفخ كيميائية لا عضوية مثل بيكربونات الصوديوم وحامض السيتريك ، أو من تفاعل المنتجات الجانبية كما هو الحال في بعض رغوات البولي يوريثان حيث يتشكل غاز ثاني أكسيد الكربون عند تفاعل الايزوسيانات مع الماء .

● المجموعة الثالثة

تعتمد طريقة هذه المجموعة على إنتاج الحبيبات لتكوين البنية المسامية . ومن أمثلة ذلك استخدام منتج البولي ستايرين الذي يزود على شكل حبيبات صغيرة تتمدد بالتسخين وتنصهر بعضها مع بعض مشكلة مواد صلبة وحيدة الخلية (Unicell) .

خصائص اللدائن الرغوية

ترتبط خصائص اللدائن الرغوية بثلاثة عوامل هي :-

- **نوعية البوليمر المكون للرغوة :** وتحدد مقاومة الرغوة لدرجات الحرارة العالية ، وللعوامل الكيميائية ، وللحريق ، وقدرتها على امتصاص الماء .
- **الكثافة الظاهرية للرغوة :** وعليها تتوقف خصائصها الميكانيكية .
- **بنية التشكل :** وهي المسؤولة عن خصائص عزل الحرارة والصوت والقدرة على امتصاص الماء .

ومن أهم خصائص المواد البلاستيكية الرغوية مايلي :-

* **مقاومة الانضغاط (Compressive Strength) :** وتتعين بوساطة اختبار الانضغاطية عند مايبلغ التشوه مقدار ١٠٪ . وتصنف اللدائن الرغوية تبعاً لصلابتها ، حسب مقاومة الانضغاط إلى ثلاثة أقسام هي :-

- لدائن رغوية قاسية (صلبة) : تزيد فيها مقاومة الانضغاط عن ٠,٨ ضغط جوي .
- لدائن رغوية نصف قاسية : وتتراوح فيها مقاومة الانضغاط بين ٠,١٥ إلى ٠,٨ ضغط جوي .
- لدائن مرنة : تكون مقاومة الانضغاط فيها أقل من ٠,١٥ ضغط جوي .

وتختلف مقاومة انضغاط مادة لدنة رغوية باختلاف كثافتها الظاهرية ومعامل مرونة البوليمر (Modulus of Elasticity) .

* **بنية الخلية (Cell Structure) :** ويؤثر قياس الخلية وسماكة جدرانها أو قوائم الانضغاط فيها على الناقلية الحرارية للرغوة ، وتحتوي اللدائن الرغوية الصلبة ونصف الصلبة ، بصورة عامة ، على خلايا غازية مغلقة منفصلة لاتتصل مع بعضها . أما اللدائن المرنة فتحتوي على خلايا مفتوحة تسمح بمرور الغاز من خلية لأخرى . وتتراوح أبعاد الخلية في معظم الرغوات بين ٠,٠٥ ــ ١مم . حيث تتميز اللدائن الرغوية المحتوية على خلايا أصغر بخصائص ميكانيكية أفضل .

* **العزل الحراري (Thermal Insulation) :** ويعتمد بالدرجة الأولى على الناقلية الحرارية للغاز المالىء الذي تحتويه ، وتتمتع الرغوات المملوءة بغازات كلوروفلور الكربون الثقيلة بخصائص عزل حرارية أفضل من المملوءة بالهواء .

* **العزل الصوتي (Sound Insulation) :** وتصلح اللدائن الرغوية ذات الخلايا المفتوحة بصورة كبيرة لعزل الصوت في وسائط النقل الجوي . وتعد الرغوات الصلبة أقل ملائمة لاستخدامات العزل الصوتي .

* **السلوكية تجاه الحريق (Fire Behavior) :** تختلف اللدائن الرغوية المتلدنة حرارياً عن اللدائن الرغوية المتصلبة حرارياً في سلوكها عند تعرضها للهب ، حيث تتلبد الأولى وتنصهر فوق مجال تلينها ، بينما تشكل الأخرى هيكلاً كربونياً . وتوفر قرينة الأكسجين (التركيز الأدنى للأكسجين اللازم لدعم احتراق المادة) معلومات عن مدى اشتعالية المادة اللدنة . وتكون قرينة الأكسجين للمادة اللدنة الرغوية ، في الغالب، أعلى بقليل من قرينته للمادة اللدنة المتراصة، باستثناء بعض الحالات .

ويضاف أحياناً لبعض الرغوات مواد مؤخرة للاشتعال هي في الغالب مركبات هالوجينية أو ثلاثي أكسيد البور . وتوجد متحولات أخرى هامة للتحكم في سلوكية الرغوات تجاه الحريق مثل كثافة الدخان وسمية غازات الاحتراق .

أنواع اللدائن الرغوية

يمكن استعراض أهم اللدائن الرغوية الشائعة فيما يلي :-

١ـ رغوات البولي يوريثان

ارتفع الاستهلاك الإجمالي لمواد البولي يوريثان ، بصورة مستمرة ، خلال السنوات العشر المنصرمة من ٣ مليون طن عام ١٩٨٠م إلى حوالي ٥ مليون طن عام ١٩٩٠م . ويستخدم معظم هذه المواد (٨٩٪) على شكل لدائن رغوية يطلق عليها الاسفنج الصناعي . وتكمن الميزة الأساس لمواد البولي يوريثان في سهولة تمددها بهدف الحصول على مواد مسامية ، وخاصة في الوسط التفاعلي ، إلا أنها مرتفعة الكلفة نسبياً ، وصعبة التصنيع حيث إن تشكيلها يجب أن يتم ، في الغالب ، أثناء التفاعلات الكيميائية التي تقود لتشكل البوليمر .

يصنع من جزيئات اليوريثان الضخمة ثلاثية الابعاد مواد إسفنجية تنتمي إلى فصيلة البوليمرات المتصلدة حرارياً .

تتكون رغوات البولي يوريثان وسطياً من المواد التالية :-

- **ايزوسيانات :** وتبلغ نسبتها في الرغوة حوالي ٣٦٪ ، ومن أهم الايزوسيانات المستخدمة ثنائي إيزوسيانات التولوين (Toluene Di-Isocyanate - TDI) التي تصلح في صناعة الرغوات المرنة . ومع ذلك هناك اتجاه لاستخدام ثنائي إيزوسيانات ثنائي فنيل الميثان (Methane Diphenyldi-Isocyanate - MDI) .
- **بولي أول :** وتبلغ نسبتها في الرغوة حوالي ٥٧٪ ويستخدم منها طائفتان هما :-

* مواد بولي إيثر بولي أول وتمثل ٩٤٪ من استهلاك السوق .
* مواد بولي إستر بولي أول وتمثل ٦٪ من استهلاك السوق .

- **مواد مضافة :** وتبلغ نسبتها حوالي ٧٪، ومن أهمها عوامل حفز تلعب دوراً هاماً في تزامن الترابط المتقاطع للمنتج الرغوي مع تمدده (انتفاخه) ، كما تضاف عوامل نفخ متمثلة في سوائل ذات درجات غليان منخفضة أو غاز ثاني أكسيد الكربون الناتج عن تفاعل الايزوسيانات مع الماء ، وعوامل منع الاحتراق (مشتقات فوسفورية أو كلورية متساندة أو غير متساندة مع أكسيد الأنتيمون) ومضادات أكسدة . . . وغيرها .

يوجد عدد كبير من المتحولات التي تتحكم في خصائص المنتجات النهائية التي تختلف حسب استخداماتها ، ومنها : طبيعة الإيزوسيانات ، وطبيعة البولي أول ووزنه الجزيئي ووظيفيته (Functionality) مما يؤدي إلى تحكم في تركيز مجموعات اليوريثان وكثافة الترابط المتقاطع . وعموماً كلما ازدادت نسبة مجموعات اليوريثان تحسنت خواص السطح والمرونة

(المطاطية) للمنتجات . أما زيادة نسبة الترابط المتقاطع فتؤدي إلى زيادة قساوة المنتج واستقراره البعدي .

ومن المتحولات التي تتحكم في خصائص المنتج النهائي أيضاً نسبة الايزوسيانات (NCO) إلى الأول (OH) ، وإدخال مجموعات أمينية ، وإضافة مضافات مختلفة مثل مضادات الأكسدة ومضادات الأشعة فوق البنفسجية ومضادات الفطريات ، ومواد مقوية ، وصباغية ، ومانعة للحريق ، وملدنة .. إلخ .

تنقسم رغوات البولي يوريثان إلى ثلاثة أنواع هي :-

* **رغوات مرنة** : وهي مواد حلت مكان مواد قديمة تقليدية مثل : لاتكس الكاوتشوك والنوابض والصوف وذلك بفضل مزاياها المتازة مثل خفتها ومقاومتها للحرارة ورجوعيتها وفترة بقائها ومرونتها .

ويحصل تمدد هذه الرغوات نتيجة انطلاق غاز ثاني أكسيد الكربون الناتج عن تفاعل الإيزوسيانات مع الماء الذي يُدْخَلُ مسبقاً مع البولي أول . وتصنف هذه الرغوات مع الرغوات مفتوحة الخلية .

يتم إنتاج هذه الرغوات باستخدام مواد البولي إيثربولي أول الخطية أو قليلة التفرع ذات الأوزان الجزيئية المرتفعة نسبياً (٢٠٠٠ ـ ٨٠٠٠) مع الـ (TDI) أو الـ (MDI) .

يستخدم ٦٨٪ من هذه الرغوات في مجال المفروشات (فُرُش ، وسائد ، ....) و٣٢٪ منها في مجال السيارات (مقاعد ، مساند ، ....) . ويكمن ضعف هذه الرغوات في قابليتها للإحتراق حيث أنها قابلة للاحتراق ، لذلك تضاف إليها مواداً هالوجينية أو فوسفورية لخفض درجة اشتعالها وسرعة احتراقها .

* **رغوات صلبة** : ويحصل تمددها ـ في الغالب ـ من تبخير سائل منخفض درجة الغليان بتأثير الحرارة المنتشرة عن التفاعلات الحاصلة . ويتم الحصول على هذه الرغوات نتيجة استخدام بولي إيثر بولي أول عالي التفرع ذو وزن جزيئي منخفض نسبيا (١٠٠٠) مع الـ (MDI) على الأغلب .

تكون الخلايا الرغوية ، في هذا النوع ، مغلقة في معظم الأحيان من أجل تحسين أداء العزل الحراري . وتستخدم في ذلك غازات الفريون كمواد نافخة لمادة البولي يوريثان الصلبة بسبب قدرتها العالية على العزل الحراري . إضافة لذلك تتميز هذه الرغوات بمتانتها الجيدة ، والتنوع الكبير في إمكانيات تصنيعها ، وثباتها ضد المذيبات والمواد الكيميائية .

تستخدم الرغوات الصلبة كعوازل في البرادات وخزانات الماء الساخن وكألواح عازلة في صناعة البناء ، وفي صناعة الإطارات الصلبة لمقاعد المفروشات .

* **رغوات نصف صلبة** : وتتمتع بمرونة جزئية تظهر على شكل رجوعية خفيفة تجعل منها مواداً مناسبة للاستخدام في مجال امتصاص الصدمات ، كما تتمتع أيضاً بتماسك جزئي . تحتوي هذه الرغوات على خلايا مفتوحة تصل نسبتها إلى ٩٠٪ مما يعطيها تخميداً ميكانيكياً عالياً (Mechanical Damping) . وبسبب ذلك فإنها تستخدم في تحسين وسائل السلامة الداخلية في السيارات ، وفي صناعة صدامات السيارات وبعض أجزاء الهيكل .

٢ ـ رغوات البولي أوليفين (Po)

شهد هذا النوع من الرغوات انتشاراً نسبياً وخاصة في اليابان . وتقسم هذه الرغوات إلى صنفين هما : ـ منخفضة الكثافة (٢٥ ـ ٢٥٠ كجم/م٣) ومرتفعة الكثافة (٢٥٠ـ٧٠٠ كجم/م٣) .

يتم تحضير معظم رغوات البولي أوليفين من البولي إيثيلين منخفض الكثافة (LDPE) . كما يمكن تحضيرها من بوليمرات تساهمية مثل بوليمرات الإيثيلين ـ فينيل أسيتات الأكثر مرونة ، وبصورة أقل من البولي إيثيلين مرتفع الكثافة (HDPE) ، أو من البولي إيثيلين منخفض الكثافة الخطي (LLDPE) .

● **رغوات البولي أوليفين منخفضة الكثافة** : ويتم صناعتها على هيئة ألواح أو صفائح رغوية أو حبيبات بعمليات مستمرة أو متقطعة .

يمكن إنتاج رغوة الـ (LDPE) دون ترابط متقاطع بطريقة مستمرة للحصول على ألواح رغوية رقيقة ذات خلايا مغلقة تبلغ سماكتها ٥مم ، أو بترابط متقاطع باستخدام عامل ربط كيميائي أو حزم إلكترونية ، مما يؤدي لخفض معدل تناقص لزوجة الـ (LDPE) مع ارتفاع درجة الحرارة ، وبالتالي المساعدة في عمليات التصنيع .

ويمكن تحويل ألواح البولي إيثيلين المشكلة مسبقاً والمحتوية على عوامل ترابط متقاطع (فوق أكاسيد) بوضعها في قالب وتعريضها لغاز النيتروجين تحت ضغط ٣٧٥ ضغط جوي ودرجة حرارة ١٨٠°م ، حيث تتكون خلايا دقيقة (٠,١مم) للحصول على ألواح رغوية كثافتها ٢٤ ـ ٧٠ كجم/م٣ .

ويمكن معالجة الألواح الرغوية السابقة لتصنيعها بقطعها أو تقسيمها بسهولة بوساطة المناشير ، كما يمكن طحنها أو قطعها حرارياً . إضافة لصهرها ولحمها مع بعضها أو مع صفائح معدنية . أو صهر حبيباتها وتحويلها لأشكال متنوعة حسب الرغبة .

تعد رغوات البولي أوليفين السابقة الأكثر شيوعاً بين الرغوات مغلقة الخلايا ،



● صناعة صدامات السيارات من رغوات البولي يوريثان .

وهـي عبارة عن رغوات نصف صلبة تتميز بخصائص ممتازة لامتصاص الصدمات ، لذلك تصلح لتغليف الأشياء الحساسة للصدمات مثل المنتجات الإلكترونية . وتتميز هذه الرغوات كذلك بنفاذية (Permeability) قليلة للرطوبة وبمقاومة جيدة لتغيرات المناخ مما يجعلها مناسبة للاستخدامات البحرية (مثل واقيات الاصطدام في السفن ، وطافيات النجاة ، وستر النجاة) كما تستخدم بسبب انخفاض ناقليتها الحرارية في القاعات الرياضية وذلك في مجال عزل الصوت والأرضيات المرنة .

● **رغوات البولي أوليفين مرتفعة الكثافة :** يتم تحويل البولي إيثيلين منخفض الكثافة إلى رغوة باستخدام عوامل نفخ كيميائية للحصول على كثافة ظاهرية تصل إلى ٤٥٠كجم/م٣ تستخدم في عزل أسلاك كابلات الهاتف . ويمكن الحصول على رغوات ذات كثافات ظاهرية تتراوح بين ٥٠٠ إلى ٧٠٠ كجم/م٣ انطلاقاً من الـ (HDPE) ومن البولي بروبيلين . ويمكن إنتاج رقائق وأشرطة من البولي بروبيلين بتحويله إلى رغوات ذات كثافة تتراوح بين ٤٠٠ إلى ٧٠٠ كجم/م٣ ، لاستخدامها في مجال التغليف .

٣ـ رغوات البولي ستايرين (Ps)

تتميز لدائن البولي ستايرين الرغوية بخصائص فيزيائية جيدة ، وباتساع في مجال استخداماتها . وتنتج هذه الرغوات بطرق متعددة وبكثافات ظاهرية مختلفة ، وبناءً على ذلك تختلف في خصائصها واستخداماتها . ومن أنواع رغوات البولي ستايرين مايلي :ـ

● **رغوات البولي ستايرين القابلة للتمدد (Expandable Polystyrene -EPS)**

ويتم إنتاجها بالبلمرة المعلقة للستايرين بوجود عوامل نفخ ، حيث يتم الحصول على كريات البوليمر ، كما يمكن الحصول على هذه الرغوات من البوليمرات التساهمية للبولي ستايرين (مع الأكريلونيتريل أو بلا ماء حامض المالئيك) . وتضاف مواد إضافة للحصول على رغوات مقاومة للهب . يتم الحصول على الرغوة انطلاقاً من حبيبات الـ (EPS) على ثلاثة مراحل :ـ

* مرحلة ماقبل التحويل إلى رغوة حيث يتم تسخين الحبيبات مما يؤدي إلى تبخر عامل النفخ مسبباً تمدد حجم الكريات إلى سبعة وعشرين ضعفاً من حجمها الأصلي .

* مرحلة التخزين الوسطي ، الذي يسمح للهواء بالدخول إلى كل الخلايا .

* مرحلة التحويل النهائي إلى رغوة ، وتتم بصورة آلية تماماً ، حيث توضع الكريات السابقة في قوالب مثقبة ، وتعرض للبخار فتتمدد وتسد الفراغات وتنصهر بعضها مع بعض. ويتم تحويل القطع الرغوية الناتجة إلى ألواح تستخدم في العزل الحراري أو إلى صفائح بسماكة ١ ــ ٦مم تستخدم تحت ورق الجدران وفي التعبئة والتغليف ، وذلك باستخدام قاطعات آلية منوعة .

تتوقف معظم الخصائص الفيزيائية لرغوات (EPS) على كثافاتها الظاهرية ، وتتراوح كثافات الألواح المستخدمة في العزل الحراري عموماً بين ١٥ ــ ٣٠ كجم/م٣ ، بينما تبلغ كثافة عازلات الصوت ١٢كجم/م٣ ، وتتراوح كثافة الأجزاء مقولبة الشكل بين ٢٠ ـ ٣٠كجم/م٣.

تستخدم رغوات الـ (EPS) في مجال العزل الحراري وعزل الصوت وفي صناعة البناء ، وفي عزل مستودعات التخزين الباردة وخلايا التبريد ، وفي صهاريج التخزين وصهاريج النقل ، وفي الأنابيب ، وتستخدم في الأجزاء المقولبة من أجل التعبئة والتغليف ، والدمى ، كما تستخدم كمضافات في الأسمنت خفيف الوزن ، وكطلاء للعزل الحراري .

● **رغوات البولي ستايرين المبثوقة (Extruded Polystyrene Foams -XPS)**

ويتم إنتاجها في باثقات لصهر البولي ستايرين مع عامل النفخ (هيدروكربونات مهلجنة) في أوتوكلاف تحت الضغط . وعند تبريده تحت الضغط الجوي العادي يتحول إلى رغوة ذات بنية رغوية وحيدة الشكل . تصبغ ألواح الرغوة خلال البثق وتزود بمعوقات الاحتراق (مثل سداسي برومو حلقي الدوديكان) . تنتج هذه الألواح بكثافات ظاهرية متنوعة وسماكات وطبيعة سطوح مختلفة تبعاً لاستخدامها النهائي .

تستخدم ألواح البولي ستايرين الرغوية المبثوقة بهدف العزل الحراري في أبنية خاصة تتطلب مقاومة انضغاط عالية مع مظهر جيد وامتزاز منخفض جداً للماء .

● **رغوات البولي ستايرين التركيبية : (Structural Polystyrene Foams)** : وهي عبارة عن رغوات مشتقة من البولي ستايرين، وتكون موادها الأولية على شكل بوليمرات تساهمية أو خلائط بوليمرية ، تحتوي على عوامل نفخ كيميائية مناسبة من أجل عمليات قولبة رغوة البلاستيك اللدن حرارياً بالحقن ، وبثق رغوة البلاستيك اللدن حرارياً (مثل مركبات آزو، ومركبات الهيدرازين ، وثاني كربونات الصوديوم مع حامض الليمون) .

ومن أكثر المنتجات استخداماً في هذا المجال منتجات البوتادايئين المعدل والبولي ستايرين القياسي المقاوم للصدمات ، وبوليمرات الأكريلونيتريل ـ بوتادايئين ـ ستايرين (ABS) ، وبوليمرات الستايرين ـ آكريلونيتريل (SAN) .

تعتمد خصائص هذه الرغوات على المواد الأولية المستخدمة في تحضيرها ، وعلى كثافاتها الظاهرية (المرتفعة عموماً) . وتستخدم هذه الرغوات في صناعة المفروشات ، أجهزة التلفزة والمسجلات ، البناء ، النقل ، المعدات الرياضية ، السيارات .

٤ ـ رغوات بولي كلوريد الفينيل(PVC)

تتميز رغوات الـ PVC بتعدد استخداماتها بسبب اتساع مجال خصائصها . وهي تحضر على شكل رغوات مرنة أو صلبة أو نصف صلبة تبعاً لمحتواها من الملدنات ومساعدات التصنيع والمواد الرابطة المتصلبة حرارياً .

يتم الحصول على رغوات الـ PVC ابتداءً من خلائط جافة ، أو حبيبات مع مائع، أو خلائط عجينية تحتوي على عوامل نفخ فيزيائية أو كيميائية . ومن أهم تقنيات تصنيع الخلائط الجافة والحبيبات ، تقنيات القولبة ، والبثق ، والصقل ، والقولبة بالحقن . ويتم عادة تصنيع خلائط المائع أو العجين بوساطة تقنية التكسية بالبسط (Spread Coating) .

ومن أهم رغوات بولي كلوريد الفينيل مايلي : ـ

● **الرغوات الصلبة :** ويتم إنتاجها

بـواسطة بثق خليط جـاف أو حبيبات PVC تحتوي على عـوامل نفخ ، على هيئة أنـابيب (Pipes) ، أو أجـزاء مشكلـة ، أو ألـواح . كما يمكن طـلاء الأنـابيب المعـدنيـة بالـــ PVC الرغوي بالبثق .

تتراوح رغـوات الــــ PVC الصلبـة بين الـرغوات مفتـوحة الخليـة ومغلقة الخليـة . ويتوقف ذلك على نـوعية وكميـة مادة النفخ المستخـدمـة وطــريقـة التحضير المتبعـة . وبصورة عـامة تتميـز هذه الـرغوات بقـوة ميكانيكية مـرتفعة ومقاومة جيدة للـرطوبة والاهتراء وللمواد الكيميائية .

تستخدم الـرغوات الصلبة في صنـاعات البنـاء ، الأثـاث وفي مجال العـزل الحراري وكبدائل للخشب . وهناك نوعان من رغوات الـ PVC الصلبة كما يلي :ـ

* **رغـوات متصلـدة حـراريـاً مُعـدلـة :** وتصنع على مـرحلتين يتم في المرحلـة الأولى تسخين عجينة مـن الـ PVC المحتويـة على مـادة ملـدنـة وعـامل تـرابط متقـاطع من الايـزوسيـانـات ، ومثبتـات ، وعـامل نفخ كيميـائي تحت ضغط مرتفع في قـالب حتى يتشكل على هيئة هـلام ويتفكك عامل النفخ معطيـاً خلايـا مغلقة . في المرحلـة الثانيـة ، وبعـد تبريـد محتوى القـالب ، يتم إدخـال بخـار الماء للمادة بدرجـة حـرارة بين ٩٠ ـ ١٠٠ °م ويخفض الضغـط فتتمـــدد المادة المقولبـة . يتم الترابط المتقاطـع في ســلاسل الـ PVC مما يؤدي إلى الحصـول على رغوة عالية الصلابة والتماسك .

تتميـز هـذه الــرغـوات بخصـــائص ميكـانيكيـــة عـاليـة ، وتستخـــدم في بنـاء السيارات والسفن والطائرات .

* **رغوات صلبـة لدنة حـرارياً :** وتحضر بنفس الطريقـة السابقة ابتـداءً من حبيبات الــــ PVC دون استخـــدام ملـــدنـــات أو ايـزوسيـانات أو عـوامل تـرابط متقـاطع . وتستخـدم هذه الـرغـوات في مواد التعـويم البحري .

● **الرغـوات المرنة :** وتوجـد بعـدة أنـواع منها : ـ

* **رغـوات غير مدعـومـة :** وتحضر بنفس طـريقة تحضير رغـوات الــــ PVC الصلبـة انطـــلاقـــاً من خليط جـــاف أو حبيبات أو عجـائن محتـوية على عـامل نفخ ، والنـاتج عبارة عـن رغوات مغلقة الخليـة . كما يمكن إنتاج هذه الرغوات ببسط العجائن أو بثقها .

وتستخدم هذه الـرغوات في منع التسرب والعـــزل في البنـاء والعـــزل الحراري وفي ملابس التعويم وفي الوقاية من الصدمات في المعدات الرياضية .

* **رغوات مـدعومـة :** ويتم إنتاجهـا ببسط العجـائن المحتـويـة على عـامل نفخ ومـواد داعمة متنـوعة . وكمثال على تطبيقـات هذه الرغوات ، جلد الـ PVC الصناعي المكون من حامـل نسيجي وطبقة أساس مـن الـ PVC المرن التي تعطي هـذا الجلد ملمســاً ناعماً . وتوجـد أيضاً ، إضـافة للنـوعين السابقين ، رغوات PVC مرنـة مختلفة أخـرى متنوعـة الأشكال والمظاهر .

٥ ـ رغـوات راتنجـــات الفينـول ـ فورمالدهيد (PF)

تنتج هـذه الـرغـوات من تصلـد راتنج الفينول فورمالدهيـد محفز بحامض وناشر للحـرارة ، متكثف في وسط قـاعـدي ، حيث تؤدي حـرارة التفاعل إلى تبخـر عامل النفخ (مـركب هيدروكـربوني هـالوجيني) ممـا يسبب تشكل الرغـوة . ويستخدم في تصليد الرغـوة محفزات مثل حـامض الكبريت ، أو حـامض الفــوسفـور ، أو أحماض أريليـة سلفونية تتبعها معالجة حرارية .

وتنتج هذه الرغوات إما بطريقة متقطعة بصب المزيج الرغـوي في قوالب ، أو طـريقة مستمرة يتم فيهـا إنتاج الصفـائح الرغـوية المغلقـة الخليـة بـوضع المزيج السـابق مع خـــافضـــــات التـــوتـــــر السطحي (مثل ريسينـوليـات الجليسرول) بين طبقتين من الـورق المقـــوى المغطى بـالألمنيـــوم حيث تتشكل الـرغوة وتتصلد في ضـاغط مسخن ثنائي السير .



● استخدام رغوات الـ PVC في البناء .

ينتج عـن هـــذه العمليـــــة صفائح تتراوح سماكتهـا بين ٣٠ إلى ٥٥ مم ذات كثـافـات ظاهـرية تتراوح بين ٣٥ إلى ٦٠ كجم/م٣ . ونظـراً لأن رغوات الـــ (PF) مغلقة الخليـة ، فإنهـــا تحتفـــظ بعوامـــل نفـــخ هيدروكربوفلوريـة تتميز بأنها ذات ناقلية حرارية منخفضة ، مما يجعلها عازلة جيدة للحرارة .

تتحمل هـذه الـرغوات درجـات حـرارة تصل إلـــى ١٨٠°م لفـــترات قصـــيرة ، و ١٣٠°م لفترات طويلة . كما تقـاوم العديد من المذيبـــات ولاتتـأثـــر إلا بـــالأحماض والقلويـات المركزة ، وتتمتع بمقاومـة جيدة تجاه الحريق .

تستخدم هذه الرغوات في صناعة البناء، ومن أمثلـة ذلك ، صنـاعة ألـواح الـــ (PF) الرغوية المغطـاة بنسيج من الليف الزجاجي التي تستخـدم عـازلاً حـــراريـاً لـلأسقف المسطحـة . وتستخـدم بصـورة متميـزة في دول الاتحاد السـوفيتي (سابقـاً) في مجال العزل في وسائط النقل (سيارات ، قطارات، سفن) وفي الطائرات وسفن الفضاء .

٦ ـ رغـــوات راتنجـات اليوريـا ـ فورمالدهيد (UF)

يتم الحصول على هـذه الرغـوات ابتداءً من محلول مـادة خافضة للتـوتر السطحي مع مادة مصلدة (مثل حامض الفوسفور) مع محلـول مـائي (٣٠ ــ ٤٠ ٪) لـراتنج اليوريـا ـ فورمـالدهيد وبـاستخدام الهواء المضغوط للتحويل إلى رغـوة . ويلعب المصلد الحامضي دور عـــامل الترابـط المتقـــاطع ، وتتشكل في البدايـة رغـوة خفيفـة شبيهـة بـالكـريم قـابلـة للصب لاتلبث أن تتصلب بسرعة متحولـة إلى مادة بلاستيكية رغـوية غير قابلة للذوبـان في الماء ومقاومة للتعفن . ويمكن التحكم في زمن تصلب الـــرغـوة من خـلال التحكم في درجـة الحرارة ، وتـركيـز المادة المصلدة ، وعوامل أخرى .

تحتوي رغـوات الـ (UF) في البداية على ٧٠ ــ ٧٥٪ من وزنها ماءً ، ولكنهـا تصبح مفتـوحة الخليـة بعـد عملية التجفيف ممـا يؤدي لنقصان حجمها بمقدار ٨٪ .

تتميز هذه الرغوة بكثـافات ظاهرية بين ١٠ إلى ٣٠كجـم/م٣ حســب الاستخـدام

النهائي ، ولاتتحمل إلا القليل من الجهد الميكانيكي . وتتحمل التعرض لدرجات حرارة تزيد عن ١٠٠م لفترات طويلة إلا إنها تتفكك عند درجات حرارة تزيد عن ٢٠٠°م .

تستخدم رغوات اليوريا فورمالدهيد ، ذات الكثافة الظاهرية ١١كجم/م٣ ، بصورة رئيسة كعازل حراري في تجاويف الجدران ، وفي سمكرة الأنابيب . وتستخدم في ملء التجاويف في المناجم لمنع تراكم غاز المناجم ، وفي سد المناجم المهجورة ، أما الرغوات ذات الكثافة الظاهرية (٢٠كجم/م٣) فتستخدم لتحسين خواص التربة الزراعية بوساطة خلطها معها ، أما الحبيبات الرغوية ذات الكثافة الظاهرية ٣٠ كجم/م٣ ــ المحتوية على مادة خافضة للتوتر السطحي وعلى مادة مضادة للكهرباء الساكنة ـ فتستخدم في تنظيف السجاد .

٧ـ رغوات راتنجات الميلامين ـ فورمالدهيد (MF)

يتم تحضير هذه الرغوات من راتنج الميلامين ـ فورمالدهيد باستخدام خافض توتر سطحي لاستحلاب البنتان مع الميلامين ــ فورمالدهيد ، ويحصل التصلد باستخدام حامض النمل ، ويتم تمدد الرغوة بالتسخين . وللحصول على رغوة مرنة غير قابلة للتقصيف يجب أن تتجاوز نسبة المواد الصلبة في الرغوة ٧٠٪ .

تتميز هذه الرغوات بكونها مطاطية مرنة مفتوحة الخلية ، تتراوح كثافتها بين ١٠ ــ ١٢كجم/م٣. وتتمتع بناقلية حرارية أقل من ناقلية الرغوات العازلة المملوءة بالهواء .

تتحمل هذه الرغوات تعرضاً قصيراً لدرجات حرارة تصل إلى ٢٥٠°م ، وتعرضاً طويلاً لدرجة حرارة ١٥٠°م . ولاتوجد مذيبات لهذه الرغوات لكنها تتحطم عند تعرضها للأحماض والقلويات المركزة .

تستخدم رغوات (MF) في مجال العزل الحراري في الصناعة (مثل عزل الأنابيب) ، كما تستخدم على شكل ألواح زينة تكسى بها الجدران والسقوف بهدف عزل الصوت ، وكذلك في أغطية محركات السيارات .

٨ـ رغوات السيليكون (Si)

يحصل على هذا النوع من الرغوات من المطاط السيليكوني المفلكن (المصلد) بالتسخين أو عند درجة حرارة الغرفة . وتستخدم نماذج الفلكنة المنشطة بالتسخين مركبات بولي سيلوكسان ذات الوزن الجزيئي الكبير ، وعوامل نفخ تنشط بالتسخين ، وعوامل ترابط متقاطع فوق أكسيدية ، ومواد مالئة سيليكاتية . ويتم تحويل المزيج إلى رغوة في قوالب انضغاط أو باثقات عند درجة حرارة ١٥٠ ــ ٢٠٠ °م . أما في حالة نماذج الفلكنة تحت درجة حرارة الغرفة فتستخدم فيها سلاسل قصيرة من البولي سيلوكسان محتوية على المجموعات Si - H ، مع مركبات سيلوكسان قليلة اللزوجة محتوية على مجموعات Si - OH ، عند درجة حرارة الغرفة ، بوجود محفز تكاثف .

$$\equiv Si - H + \equiv Si - OH \longrightarrow \equiv Si - O - Si \equiv + H_2$$

يستخدم في هذه الرغوات غاز الهيدروجين الناتج كعامل نفخ مع غاز نفخ إضافي مساعد .

تتمتع رغوات السيليكون بكثافات ظاهرية تتراوح بين ٦٠ و ٣٠٠ كجم/م٣ ، تتفكك عند الدرجة ٣٥٠°م ، وتتميز بخصائص تخميد ثابتة (Constant Cushioning Properties) ضمن مجال واسع من درجات الحرارة (ــ ٨٠°م حتى + ٢٠٠°م) ، كما تظهر خصائص عزل كهربائية جيدة ، وهي مقاومة للإشعاع والتقادم وتغير الطقس ، وتعد محايدة من الناحية الفيزيولوجية فضلاً عن أنها تتمتع بمقاومة عالية للهب .

تستخدم رغوات السيليكون في مجال منع التسرب ، وفي ملء التشققات والتجاويف في أعمال البناء ، وفي عزل الحرارة والكهرباء في مجال الفضاء ، وفي مقاعد الطائرات ، وفي صناعة الأعضاء الصناعية في المجال الطبي .

٩ـ رغوات أخرى

إضافة إلى اللدائن الرغوية المذكورة آنفاً توجد رغوات أخرى لايتسع المجال لبحثها بالتفصيل ، مثل:ـ

- **رغوات البولي إيميد (PI)** : التي تتميز بمقاومتها للمذيبات وللحريق مما يجعلها مناسبة في مجال الفضاء . وتستخدم أيضاً في الوقاية من الحرارة والاهتزاز في المعدات الحربية والإلكترونية الفضائية ، وكحاجز خفيف الوزن مضاد للحريق في كابينات الطائرات .
- **رغوات البولي ميتاكريل إيميد (PMI)** : وهي مواد صلبة متلدنة حرارياً ، تستخدم في صناعة زلاجات الثلج ومضارب التنس والريشات الدوارة في طائرات الهيليكوبتر .
- **رغوات البولي ميتاكريلات الميثيل (PMMA)** : تستخدم كمواد عازلة شفافة مع الألواح الزجاجية في النوافذ لزيادة العزل الحراري .
- **رغوات البولي أميد (PA)** : وتتميز بمتانة وصلابة ومقاومة للحرارة المرتفعة والمذيبات . حيث تستخدم في تلبيس الأجهزة الكهربائية ومآخذ المصابيح والحاويات .

الآثار البيئية للرغوات

لاتظهر المواد البوليمرية الرغوية هذه ، بصورة عامة ، أي خطر سمي على الإنسان ، إلا أن المونوميرات المرافقة المتبقية معها ومواد الإضافة ذات الوزن الجزيئي المنخفض يمكن أن يكون لها أثر ضار ، لذلك ينبغي مراقبتها ودراسة نسبها في الرغوات بصورة مستمرة .

يتم التخلص من نفايات اللدائن الرغوية بضغطها في البداية لتقليل حجمها ، ثم ردمها . ولاتظهر هذه المواد أية أضرار على المياه الجوفية بسبب بطء تفككها . أما في حالة التخلص من اللدائن الرغوية بحرقها فإن معظم هذه المواد ينتج عنها غاز ثاني أكسيد الكربون وبخار ماء وبالتالي فإنها لايمكن أن تشكل أية مشكلات بيئية . وفي حالة حرق الرغوات المحتوية على عنصر الكلور يمكن نزع غاز كلور الهيدروجين الناتج عن الاحتراق بالغسل .



المواد اللاصقة

د . عصام فراج السعافين

شهدت العقود الثلاثة الأخيرة تطوراً هـائلاً في مجال استخـدام المشتقـات البتروكيميائية الأساس التي يقوم عليها الكثير مـن الصنـاعات البتروكيميـائيـة كصناعـة الدهـانات ، البـلاستيك ، المواد اللاصقة ... وغيرها . وتعد صناعة المواد الـلاصقة مـن الصناعـات الهامة حيـث تعتمد عليها كثير من الصنـاعات الأخرى مثل صنـاعة الخشب ، الـورق ، الجلود ، المجوهرات ، الحديد ... وغيرها .

تُعـرف المواد الـلاصقـة بـأنها مـزائج فيزيائية (عضويـة أو لا عضوية) توجد في صورة محاليـل أو بـودرة جافـة تستخدم في ربـط جسمـين أو أكثـر بعضهما ببعض عـن طـريـق الالتصـاق السطحـي والشـد الـداخلي لـلأجسـام دون تغيير في بنيتهـا الداخلية ، وتتكون المواد الـلاصقة من مواد تـرابط ، مـذيبات ، ملـدنات ، مـواد مالئـة ، وبعض المواد الأخرى .

مصادر المواد اللاصقة

يمكن تقسيم المواد اللاصقة على أساس مصدرها إلى ثلاثة أنواع هي :-

● لاعضوية

تصنف المواد الـلاصقة اللاعضـوية إلى ما يلي :-

* سيليكات ذوابة .
* لاصق فوسفاتي .
* أسمنت بورتلاند .
* أسمنتـات أخـرى كـالجبـس والمونـة ... وغيرها .
* مِلاط السيراميك .

● عضوية

تقسم المواد الـلاصقة العضـوية إلى نـوعين هما :-

* **عضـويـة طبيعيـة :** وتصنـف حسـب مصدرها إلى ثلاثة أنواع هي :-

- حيـوانية : مثـل جيلاتين العظـم ، البومين الدم ، غراء الكازين .
- نباتيـــة : مثـل النشاء ، لاتكـس المطاط ، السيليلوز .

* **بتروكيميائية :** ومنها ما يلي : -

- مانعات التسرب : ومن أمثلتها
- البـوليمرات المرنة الـذوابة : ومـن أمثلتها المواد اللاصقة المطاطية.
- راتنجات مطـاوعـة للحـرارة : مثل بـولي أميـدات ، بـولي فينيـل الخـلات ، بـولي إسـتر ، بولي ستايرين ...... وغيرها .
- راتنجـــات متصلدة بالحـــرارة : مثـل راتنجـات الإيبـوكسي ، راتنجـات اليوريا - الفورمالـدهيد ، أكريلات السيـانيد ، البولي يوريثينات .... وغيرها .

مكونات المواد اللاصقة

يمكن تصنيـف مكونات المواد الـلاصقة على النحو التالي : -

● مواد ترابط

تعـرف مـــواد الترابـــط (المادة الخام الأسـاس) بأنها بوليمرات ذات أوزان جزيئية مـرتفعـــة تســتخدم في صــورة محاليـل، مستحلبات ، مشتتات ، منصهرات (Melts) ، وتختلـف مـواد الترابـط مـن مـادة لاصقـة لأخـرى طبقاً لنـوعيـة وطريقـة الاستعمال ، وتسمـى المادة الـلاصقة تبعـاً لنـوع مـادة الترابـــط المستخـدمـــة فيهـــا ، ويـوضـــح الجدول(١) أهم أنـواع المواد اللاصقـة ومواد ترابطها ومجالات استخداماتها .

● مذيبات

المذيبـات عبـارة عن مـوائع متطـايـرة تضاف لجميع المواد اللاصقـة السائلة ، كما أنها أحيـاناً تضـاف كمـواد ملـدنة للمـواد الـلاصقة المستحلبـة . وتعمل المذيبـات على إذابة المواد الصلبـة والمواد عالية اللـزوجة ، وتتبخر أثناء تشكل الطبقة اللاصقة .

وتـدخـل في صنـاعـة المواد اللاصـــقة مـذيبات متنـوعة وكثيرة مثـل التـولويـن ، الزايلين ، كلـوريد الميثيلـين ، ثلاثـي كلورو الإيثيـلـين ، ثلاثـــي كلـــورو الإيثـــان ، الأسيتـون ، ميثيـل آيـزوبـوتيـل كيتـون ، الهسكان الحلقي ..... وغيرها .

● ملدنات

الملـدنـات عبـارة عن مـواد كيميـائيـة تضاف للمادة اللاصقـة لتزيد من لـدونتها وقوة ربطها . ومن أهم الملـدنات المستخدمة في صنـاعـة المواد اللاصقـة الفثـالات مثـل ثنـائي بوتيـل الفثـالات ، الإيبوكسي ، أميـد حامـض سلفونيك الفينول ، بـولي إثيلينات مكلورة ، راتنجـات هيدروكـربونيـة أخرى بأوزان جزيئية منخفضة .

● مواد مالئة

تعرف المواد المالئة (Fillers) بأنها مواد تضاف للمـواد اللاصقة لتحسين خـواصها الميكانيكيـة وتقليل تكلفتها الإنتاجيـة . ومن أمثلـة المواد المالئة كـربونـات الكالسيـوم ، السيليكا ، الألياف وغيرها .

● مضافات أخرى

تضـاف للمـواد اللاصقـة بعـض المواد الأخرى التـي تساعد على تحسين خـواصها وثباتها وعـدم تحللها ، وتعتمد في إضـافتها على نـوع المادة الـلاصقـــة وطـرق ومجال اســتخدامهـــا ومنهـــا مـــــواد حافظـــة مثـــل مركبـــات الكينولينولات المعدنيـــة (كينـولينـولات النحـاس) ، مـواد مـانعـة للتـأكسد و الأشعـة فـوق البنفسجية مثـل مـركبات نفثيـل أمين ، وبارافينيلين ثنـائي أمين ، مواد مضـادة للاشتعال مثل ربـاعي كلورو الفثاليك .

تصنيف المواد اللاصقة

يمكن تصنيـف المواد اللاصقـة بناء على عدةعـوامل منهـا تركيبهـا الكيميائي ، آليـة التصلـب ، طـريقـة الاستخـدام ، كيفيـة

المادة اللاصقة	مادة الترابط	مجال الاستخدام
سيليلوزية	ـ إيثيرات واسترات السيليلوز	الورق ـ الألواح الليفية .
مطاطية	ـ المطاط الصناعي	الخشب ، المواد البلاستيكية ، المعادن .
فينيلية	ـ إسترات بولي الفينيل ـ بولي كلوريد الفينيل ـ بولي كحول الفينيل ـ بولي خلات الفينيل ـ بولي إيثيرات الفينيل	صفائح المعادن ، المواد المحتوية على سيليكات ، الورق ، المواد البلاستيكية ، الرقائق البلاستيكية ، اللفائف المعدنية المستخدمة في التغليف ، الخشب ، الشرائط اللاصقة .
أكريلية	ـ بوليمرات الأكريلات والميثاكريلات	الرقائق ، الشرائط اللاصقة ، المعادن .
أميدية	ـ بولي أميدات وبولي أمينو أميدات	الورق ، المواد البلاستيكية ، النسيج ، الجلود ، الرقائق الليفية .
بولي إستيرية	ـ بولي إستيرات	الورق ، الجلود ، النسيج ، المواد البلاستيكية .
يوريثانية	ـ بولي يوريثينات	المعادن ، المواد المحتوية على سيليكات .
سيانيدية	ـ بولي آيزوسيانات	الخشب ، المعادن ، المواد البلاستيكية ، المطاط .
إيبوكسية	ـ راتنجات الإيبوكسي	الخشب ، المعادن ، المطاط ، الزجاج ، المواد البلاستيكية .
فينولية	ـ راتنجات فينولية	الخشب ، المطاط ، المعادن ، المواد البلاستيكية .
أمينية	ـ راتنجات الريزوسينول ـ فورمالدهيد ـ راتنجات اليوريا ـ فورمالدهيد ـ الميلامين ـ فورمالدهيد ـ راتنجات الفينول ـ فورمالدهيد المولفة مع راتنجات فورمال الفينيل	المنسوجات ، مستحضرات التجميل ، الخشب ، المعادن ، الورق ، الكرتون ، هياكل الأجهزة الكهربائية ، الغراء ، المواد البلاستيكية ، مواد العزل الكهربائي ، الأدوات المنزلية ، البناء .

● جدول (١) أهم أنواع المواد اللاصقة ، مواد ترابطها وأهم إستخداماتها .

انتشارها في الأجسام الملصقة . وتعد آلية التصلب من أهم عوامل تصنيف المواد اللاصقة الأكثر استخداماً في الوقت الحاضر، وتصنف المواد اللاصقة طبقاً لهذه الآلية إلى ما يلي :ـ

● مواد تصلب فيزيائي

تشتمل المواد اللاصقة (لواصق) التي تتصلب فيزيائياً على عدة أنواع هي :ـ

*** مواد خالية من المذيبات :** ويتم فيها تشكل الطبقة اللاصقة بفعل الحرارة ، وتوجد المواد اللاصقة في هذه الحالة على صورتين هما :ـ

ـ حبيبات : مثل بولي أميدات ، بولي إسترات أو بوليمرات مشتركة من الإيثيلين وخلات الفينيل .

ـ مساحيق : مثل البلاستيزول ، بولي كلوريد الفينيل .

*** محاليل يخرج منها المذيب قبل التصلب :** ويتم فيها تصلب المادة اللاصقة بتسخينها قبل وأثناء التصلب ومنها :ـ

ـ مواد لاصقة سادّة بالحرارة : مثل مركبات الفينيل البوليمرية .

ـ مِلاط لاصقة : مثل الإيلاستوميرات وهي عبارة عن بولي كلوروبوتادايئين مولف مع راتنجات مواد لاصقة مناسبة مثل ألكيل الفينول أو راتنجات فينولية معدلة .

ـ مواد لاصقة حساسة للضغط : مثل المطاط الصناعي ، بولي أكريلات ، بولي إيثيرات الفينيل .

*** محاليل يتبخر منها المذيب أثناء التصلب :** وتصنف إلى ثلاثة أنواع هي :ـ

ـ محاليل صناعية لمواد بوليميرية في مذيبات عضوية : مثل مركبات الفينيل البوليميرية والمطاط الصناعي ذى القطبية المنخفضة .

ـ محاليل صناعية لمواد بوليميرية في مذيبات مائية : مثل إيثيرات السيليلوز وبولي كحول الفينيل وبولي بيروليدون الفينيل .

ـ مستحلبات : وهي عبارة عن مركبات بوليميرية غير قابلة للذوبان في الماء مثل بولميرات متجانسة من خلات الفينيل وبربيونات الفينيل وبوليمرات مشتركة من الستايرين ، إسترات لحامض بولي أكريليك.

● مواد تصلب كيميائي

تقسم المواد اللاصقة التي تتصلب بوساطة التفاعل الكيميائي إلى عدة أنواع طبقاً لنوع التفاعل ، وهي كما يلي :

*** مواد تتصلب بالبلمرة :** ومنها نوعان هما:ـ

ـ لواصق ذات عبوتين : مثل الستايرين ، وميثاكريلات الميثيل وبولسترات غير مشبعة مع مركبات فينيل مونوميرية .

ـ لواصق ذات عبوة واحدة : مثل سيانو أكريلات وميثاكريلات .

*** لواصق تتصلب بالإضافة المتعددة :** وتشتمل على نوعين هما :

ـ لواصق الإيبوكسي : مثل راتنجات الإيبوكسي ، بولي أمينات أميدو ، بلاماءات أحماض ثنائية الكربوكسيل ، مركبات بولى إيبوكسي مولفة مع الأمينات .

ـ لواصق بولي يوريثان : ومنها بوليمرات بولي يوريثان المحتوية على مجموعات هيدروكسيل أو مجموعات آيزوسيانا ت .

*** لواصق تتشكل بالتكاثف المتعدد :**

وتشتمل على اللواصق التالية :ـ

ـ مركبات بولي هيدروكسي الميثيل : ومنها راتنجات الفينول ـ فورمالدهيد ، مطاط النتريل ، راتنجات اليوريا ـ فورمالدهيد ، الميلامين ـ فورمالدهيد ، راتنجات ريزورسينول ـ فورمالدهيد .

ـ السيليكون .

ـ بولي أميدات وبولي بنزيميدا زولات .

ـ بولي يوريثان .

* **لواصق تتصلب بالفلكنة** : ويتم فيها تصلب المادة اللاصقة عند درجة حرارة وضغط مرتفعين ومنها البوليمرات المهلجنة مثل مطاط كلوروبرين المولفة مع عوامل تشابك مثل مركبات النتروزو والأيزوسيانات والأوكسيمات بالإضافة إلى عوامل مؤكسدة .

صناعة المواد اللاصقة

تختلف صناعة المواد اللاصقة من مادة لأخرى بناء على عدة عوامل أهمها نوع المادة اللاصقة (سائلة ، لزجة ، معجون ، صلبة) وعلى مادة الترابط (ذوابة في الماء أو في مذيب عضوي أو عديمة الذوبان) .

ومن أمثلة ذلك تتم عملية صناعة المادة اللاصقة المطاطية المستخدمة في ربط المطاط إلى المعادن عن طريق إذابة المادة الرابطة المطاطية في مذيب عضوي مثل التولوين أو رباعي كلوريد الكربون عند درجة حرارة أقل من درجة غليان المذيب ، ويجرى ذلك في وعاء خلط يتم تسخينه بالبخار ثم تضاف المضافات الأخرى ـ كالملدنات والمواد المالئة وغيرها ـ مع التحريك المستمر . ويمكن الحصول على المادة اللاصقة بلزوجة معينة عن طريق تبخير جزء من المذيب ثم تعبئتها في أنابيب (عصارات) أو في أوعية ذات أحجام مختلفة لتكون جاهزة للإستعمال .

أما المواد اللاصقة المحببة (الصلبة) فتتم صناعتها عن طريق صهر المكونات مثل مادة الترابط ، المضافات ، المواد المالئة .... وغيرها في أوعية مسخنة لصهر وتجانس الخليط جيداً ثم يتم تقطير الخليط المنصهر على حزام مبرّد للحصول على مادة لاصقة في صورة محببات صلبة ، أو يتم تقسية المنصهر على حزام مبرّد للحصول على مادة لاصقة على شكل طبقة رقيقة يمكن تقطيعها إلى أجزاء صغيرة ، كما أنه يمكن تصنيع مادة لاصقة على شكل قضبان باستخدام القولبة بالحقن .

المطاط الصناعي

د . محمد شفيق الكناني

المطاط عبارة عن بوليمر متشابك طبيعي أو صناعي أو معدَّل يتميز بقابليته للتشكل والامتطاط ، و يستخدم المطاط في صناعات كثيرة متنوعة ، وعليه فإن صناعته لا تنتهي بإنتاج المطاط الخام ، بل يتم تشكيل الخام وتحويله إلى منتجات مطاطية مفيدة صناعياً وملائمة لأغراض معينة بإضافة مجموعة من المضافات والمواد المساعدة مثل مواد فلكنة ، مواد مالئة ، ملدِّنات ومنعِّمات ، مساعدات تصنيع وبعض المكونات الأخرى التي تساعد المطاط على مقاومة التشقق ، الاحتراق ، الانتفاخ .. وغيرها .

مكونات المطاط

تتكون المنتجات المطاطية بصفة أساس من خام المطاط ومضافات أخرى متنوعة تضاف إليه لتحسين خصائصه الميكانيكية مثل المرونة والصلابة والمتانة وغيرها ، والحرارية ، والكيميائية مثل مقاومته للأحماض والقواعد والماء والزيوت والمذيبات ، والكهربائية مثل العزل الحراري والالتهابية ، ومقاومته للعوامل الجوية مثل غاز الأوزون وأكسجين الهواء الجوي والأشعة فوق البنفسجية. ومن أهم المواد التي تضاف إلى خام المطاط عند تصنيعه ما يلي :ـ

مواد فلكنة

مواد الفلكنة هي مواد تضاف إلى خام المطاط لتساعد على تشابكه وتقسيته عند تسخينه إلى درجات حرارة معينة ، وتعرَّف الفلكنة بأنها عملية كيميائية يتم فيها تشابك السلاسل البوليمرية للمطاط الخام ، وتتم عملية الفلكنة باستخدام عوامل ومسرِّعات ومنشِّطات ومثبِّطات فلكنة ، وهناك عمليات فلكنة أخرى تتم باستخدام البخار أو التشعيع أو الهواء الساخن. ومن أهم مواد الفلكنة ما يلي :ـ

* **الكبريت** : ويعد من مواد الفلكنة الأساس في تقسية أنواع المطاط ذات الروابط المضاعفة مثل مطاط البوتادايئين ، مطاط ستايرين ـ بوتادايئين ، مطاط النتريل ـ بوتادايئين . ويضاف الكبريت عند درجات حرارة مرتفعة إما على شكل عنصر (S) أو على شكل مركبات عضوية مثل ثنائي كبريت ثنائي مورفوليل ، ٢ـ مورفولينوثنائي كبريت بنزوثيازول ، ثنائي كبريت كابرولاكتام ، رباعي سلفيد ثنائي بنتاميثيلين ثيورام ورباعي سلفيد آيزوبروبيل كسانثيك.

ومن جانب آخر تستخدم عوامل فلكنة أخرى مثل اليوريثان ، فوق الأكاسيد مثل فوق أكسيدثنائي ـ ثالثي ـ البوتيل وفوق أكسيد ثنائي الكيوميل في تشكيل أنواع المطاط المشبع كلياً مثل إيلاستوميرات إيثيلين ـ بروبلين ، بوليمرات مشتركة إيثيلين ـ خلات الفينيل ، كلوروبرين ، كما تستخدم الأكاسيد المعدنية مثل أكسيد الزنك وأكسيد الماغنسيوم كعوامل فلكنة في تشابك مطاط النيوبرين.

* **مسرِّعات فلكنة** : وهي مواد تضاف لزيادة سرعة وتنشيط عملية تشابك المطاط عند إضافة الكبريت له .

وتنقسم مسرِّعات الفلكنة إلى مسرِّعات لا عضوية مثل أكسيد الماغنسيوم وهيدروكسيد الكالسيوم وكبريتيد الأنتمون ، مسرِّعات عضوية مثل سلفين أميدات وثيازولات وثيورامات وثنائي ثيوكربامات وغوانيدينات وثيويوريات . وتتميز مسرِّعات الفلكنة العضوية عن

اللاعضوية بما يلي :-
- زيادة معدل سرعة تفاعل تشابك المطاط مع الكبريت .
- تقليل زمن عملية الفلكنة .
- الحد من حدوث بعض التفاعلات الثانوية.
- إجراء فلكنة المطاط عند درجات حرارة منخفضة.

ويعتمد اختيار نوع المادة المسرِّعة على عدة عوامل منها خواص مواد الفلكنة ، نوعية المطاط المستخدم .. وغيرها .

* **منشِّطات ومثبِّطات** : تعرف المنشِّطات بأنها مواد كيميائية تزيد من فعاليات المواد المسرِّعة ومنها أكسيد الزنك وحامض السيتريك ، بينما تعرف المثبِّطات بأنها مواد تعمل على إبطاء معدل تفاعل التشابك لحدود معينة حتى يمكن التحكم في عملية الفلكنة. ويوجد نوعان للمثبِّطات هما:-
- مثبِّطات حامضية مثل أحماض الساليسيليك والبنزوئيك والماليئيك وبلاماء حامض الفثاليك .
- مثبِّطات أمينية مثل حلقي هكسيل ثيوفثال إيميد و N - نتروزوثنائي فينيل أمين.

ويعتمد نوع المثبِّط على نوع المطاط المستخدم ، المادة المسرِّعة ، درجة حرارة التشابك.

مواد مالئة

المواد المالئة هي مواد كيميائية تضاف للمطاط لتحسين خواصه الميكانيكية مثل مقاومته للشد والتآكل والتشقق وغيرها. ومن أهم المواد المالئة المستخدمة في تصنيع المطاط ما يلي :-

* **أسود الكربون** : وتلعب خواصه الفيزيائية مثل حجم حبيباته ومساحة سطحها وبنيتها دوراً هاماً في عملية الفلكنة وتقوية المنتجات المطاطية.

* **مواد لا كربونية** : وهي مواد تشبه في مفعولها أسود الكربون إلا إنها تكسب المطاط ألواناً مختلفة كالأبيض والأحمر .. وغيرها طبقاً لنوعية المادة المضافة . وتستخدم حوالي ٣٠٪ وزناً من المواد اللاكربونية في تصنيع المطاط.

ومن أهم المواد اللاكربونية المستخدمة في تصنيع المطاط ما يلي :-
- الغضار : وهو عبارة عن بودرة يتراوح لونها بين الأبيض والكريمي وتبلغ كثافتها ٢,٦جم/سم٣ وتحتوي على ١٪ رطوبة ، وتتركب كيميائياً من $2SiO_2 .2H_2O$. Al_2O_3 ، ويوجد نوعان من الغضار هما : الصلب ويكسب السلعة المطاطية صلابة عالية في عمليات البثق ، والغضار اللين الذي يؤدي إلى ليونة السلعة المطاطية وسهولة بثقها .
- السيليكا ومضافات أخرى : وهي مواد تكسب المطاط صلادة ، وتتكون بصفة أساس من السيليكا مع ميركابتوبروبيل ثلاثي ميثوكسي سيلان وبس [٣- (ثلاثي ايتوكسي سيلايل)بروبيل] رباعي سلفان .
وتعتمدمجموعات التقسية في إضافتها على نوعية البوليمرات المطاطية الخام المستخدمة وعلى الصفات المطلوبة للمنتج النهائي.
- كربونات الكالسيوم : وتسمى أيضاً بالحجر الجيري ($CaCO_3$) وهي مادةمالئة تضاف لتبييض وتقوية المطاط .

ملدِّنات ومنعِّمات

الملدِّنات والمنعِّمات (Softners) عبارة عن مواد كيميائية تضاف بكميات قليلة للمطاط لدمج المواد المالئة ، وتنعيم المطاط المفلكن ، وتسهيل التصنيع ، وتقوية قابلية عدم التشوه للمنتجات المطاطية ، ويمكن تصنيف المواد الملدنة والمنعمة إلى الأنواع التالية :-

* **مواد بترولية** : وهي مواد تعمل على تشتت أسود الكربون والمواد المالئة الأخرى، ومن أمثلتها الزيوت البترولية التي تحتوى إما على حلقات مشبعة (نفثينات) ، أو حلقات غير مشبعة (عطريات) ، أو حلقات ذات سلاسل جانبية مشبعة (برافينات).

ويعتمد اختيار المواد الملدِّنة والمنعِّمة على عدة عوامل منها مدى تأثيرها على خواص المطاط المفلكن ، طريقة تصنيعها ، خواصها الفيزيائية مثل اللزوجة والكثافة ونقطة الانسكاب ونقطة الأنيلين والتطايرية .. وغيرها من الصفات الأخرى.

* **منتجات الصنوبر** : وهي مواد منعِّمة تُستخلص من أشجارالصنوبر حيث تجمع وتقطر إما بالبخار للحصول على تربنتين الخشب أو بالتقطير الجزئي للحصول على تربنتين الصمغ ، وتحتوي التربنتينات الناتجة عن كلتا العمليتين على كمية جيدة من التربينات $(C_5H_8)_n$ التي تعد من المواد المنعِّمة للمطاط.

* **قطران الصنوبر** : وهو المادة المتبقية عن عملية تقطير صمغ الصنوبر ، وهي مادة منعمة جيدة ، كما أنها تساعد على تشتت أسود الكربون.

* **راتنجات صنعية** : وهي راتنجات هيدروكربونية ذات منشأ بترولي تعمل كمواد ملينة وتساعد على تشتت الأصباغ في المطاط.

* **الإسترات** : ومنها أديبات ثنائي أو كتيل وهي مواد تُكسب المطاط لدونة عند درجات حرارة منخفضة خاصة المطاط الأكثر قطبية مثل مطاط النيوبرين والبوتادايئين والأكريلونتريل.

* **الزيوت والدهون الطبيعية** : ومنها زيت بذر الكتان ، زيت بذر اللفت ، زيت العصفر وتستخدم في صناعة مطاط النيوبرين لتحسين لدونته عند درجات الحرارة المنخفضةوحمايته من تأثير غاز الأوزون .

مساعدات التصنيع

مساعدات التصنيع عبارة عن مواد تضاف بكميات قليلة لتحسين إنتاج وتصنيع المنتجات المطاطية دون التأثير على الخواص الفيزيائية للمطاط المفلكن . ومن أهم مساعدات التصنيع ما يلي :

* **عوامل تصنيع** : وهي أكثر المواد استخداماً في صناعة المطاط ومنها راتنجات ذات أوزان جزيئية منخفضة ، أحماض دسمة ، إسترات لأحماض دسمة ، صوابين معدنية لأحماض دسمة.

وتعمل الأحماض الدسمة ومشتقاتها كمواد تزييت بين سلاسل البوليمر مؤدية إلى منع التصاق المطاط أثناء عملية الخلط والتشكيل ، كما تستخدم صوابين الأحماض الدسمة مثل ستيرات الزنك كطلاء سطحي للسلع المطاطية الخام .

* **عوامل منشِّطة ومشتِّتة** : وهي مواد كيميائية تعمل على تقليل الزمن والطاقة اللازمين لتحلل البوليمر ، تشتيت المواد الجافة ، زيادة نعومة السلع المطاطية ، تحسين معدلات البثق ، زيادة تجانس مخلوط المطاط.

ومـن أهـم العوامـل المنشّطـة والمشتّتـة ريناسيـت (خماسـي كلوروثيوفينـول مـع مـادة منشّطة ومواد تشتيت) ، بيبتون ـ ٢٢ (ثنائي ـ أورثو ـ بنزأميدوفينيل ثنائي سلفيد) ، بيبتون ـ ٦٥ (٢ ـ بنزأميدوثيوفينات الزنك) .. وغيرها.

* **مواد ضد الأكسدة :** وهي مـواد تضـاف للمطـاط لحمايتـه من تأثير أكسجين الهواء الجوي ، ومـن أهم هذه المواد الأمينات مثل مشتقـات نفثيل أمين وثنـائي فنيل أمين وبـارافنيلين ثنائي أمين ومشتقـات ثنـائي هيـدروكينـولين ، مشتقـات الفينـول مثل بيس فينول وثيوبيس فينـول وبولي فينول وبـولي هيـدروكسي فينـول ، ومـركبـات الفوسفيت مثل ترايز(نونيل فنيل) فوسفيت.

مكونات متنوعة

تشتمل المكـونات المتنوعـة ـ التي تـدخل في تصنيع المطاط ـ على عوامـل إرغاء ، مانعات اللهب ، مـواد ملـونـة ، عـوامل تـرابط ، مشتتـات كيميـائية وعـوامل لفظ القـالب .. وغيرها . ويمكن توضيح هـذه المكونات على النحو التالي :ـ

* **عوامـل إرغاء :** وهي مـركبات كيميـائية تستخدم بمفـردها أو مع مركبات كيميـائية أخـرى للحصـول على مطاط اسفنجي لين وخفيف ومقـاوم للصدمـات ، حيث تقـوم هذه العوامل بانبعـاث غازات تحدث فراغات في المطـاط أثنـاء عمليـة تصنيعـه ومن أهم عـوامل الإرغاء بيكـربـونـات الصوديـوم ، سيمي بـاراتولـوين سلفونيل ، كـربازيـد ، آزوثنـائي كـربـون أميـد ، ثنـائي آزوأمينوالبنزين .. وغيرها.

* **مـانعـات اللهب :** وهي مـواد تضـاف للمطـاط لتعـزيـز مقاومتـه لـلاشتعـال أو الاحتراق ، وهي إما مركبـات لاعضوية مثل كربونات الكالسيوم ، كربونات الماغنسيوم ، هيـدروكسيد الألنيـوم ، أكسيد الأنتمـون ، فوسفـات الأمونيوم .. وغيرها ، أو مـركبات عضويـة مثل برافينـات مكلورة ، عطـريات مكلورة .. وغيرها .

* **مـواد ملونـة :** وهي مـركبات كيميـائية تضـاف للمطاط لإكسـابه ألـواناً مختلفـة ، وتصنف المواد الملونة إلى نوعين هما : ـ

ـ ملونـات لاعضويـة مثـل ثنائي أكسيـد التيتانيوم وأكسيد الـزنك والليثبون ـ اللون الأبيض ، أكسيـد الحديـد وسلينيوم سلفيـد الكادميـوم ـ اللـون الأحمـر ، سلفيـد الكـادميوم وكـرومات الـرصاص وأكسيـد الحديد ـ اللون الأصفـر ، أكسيد الكـروم ـ اللـون الأخضر ، أزرق الحديـد وأزرق الكوبالت ـ اللـون الأزرق ، اكاسيد الحديد ـ اللون البني.

ـ ملونـات عضوية : مثل بيرازولين الأحمر ـ اللون الأحمر ، ثنائي أريليد ـ اللون الأصفر، ثنائي اسينزيدين ـ اللون البرتقالي ، مركبات فثالوسيانين ـ اللونين الأزرق والأخضر.

* **مواد تـرابط :** وتوجـد على شكل محاليل أو بوليمـرات مشتتة ، ومـن أهمها مـركبات الآيـزوسيـانـات ، راتنجـات مطـاط الريزورسينول ـ فورمالدهيد.

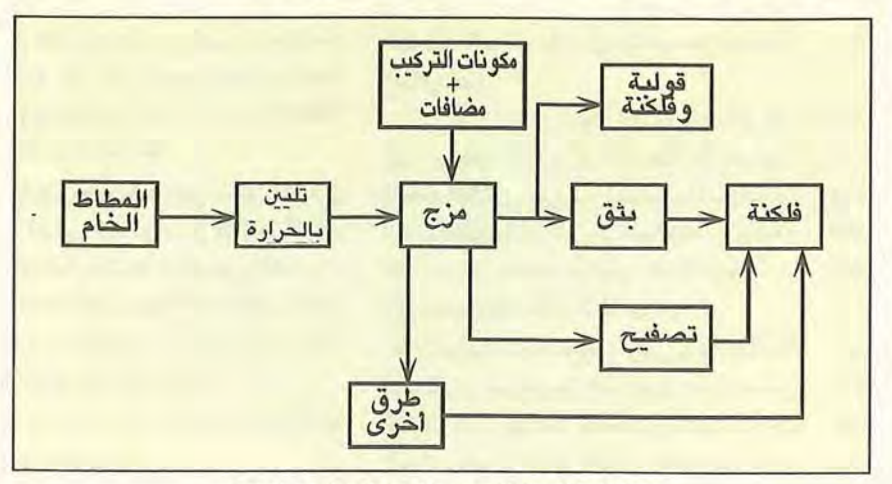
* **مشتّتات كيميائية مطاطية :** وهي مواد تتشتت في مـادة الترابط البـوليمـريـة ، وتستخدم إمـا بمفردها أو مع مـواد أخرى. ومن أمثلـة هذه المشتّتـات مطاط الإيثيلين ـ بروبيلين ، مطاط بولي آيـزوبوتيلين ، مطاط ستايرين بوتادايئين ، مطاط النتريل.

* مانعـات الالتصاق : وهي مـواد تستخدم لمنع التصاق المادة المطاطية في قالب التشكيل أثنـاء عمليـة القـولبـة ، كما أنها تعمل على تحسين ملء القـالب . وتستعمل هـذه المواد إمـا مباشرة على القالب مثل الميكا ، التـالك ، الصابـون ، زيوت السيليكون ، زيـوت بولي جليكولات ، الشموع ، الدهون .. وغيرهـا ، أو تضـاف إلى خلطة المطـاط قبل تشكلهـا مثل ستيرات معدنية.

تشكيـل المطـاط

تعـد إطـارات وهيـاكل وسـائل النقل ، خـراطيم المياه ، عوامات السباحة ، خزانات الوقود ، تجهيزات الألعاب الرياضية ، الأحذية .. وغيرهـا من أهم منتجـات تشكيل المطـاط ، وتتم عمليـة التشكيل بإجـراء عـدة خطـوات ، شكل (١) ، يمكن توضيحها كالتالي :ـ

- إجراء الاختبارات الأوليـة على خام المطاط مثل تحديد الكثافة ، اللـزوجة ، درجة حرارة التصلب ، الثباتية الكيميائية .. وغيرها.
- تليين المطـاط الخام غير المتشـابك في خلاطات عند درجـات حرارة معينة تتناسب مع نوعية المطاط المستعمل.
- خلط المكونات الأساس للمطاط مثل مواد الفلكنة والمواد المالئـة والملينات والأصبـاغ والمواد المانعـة للتأكسـد .. وغيرهـا من المضـافـات ومـواد التصنيع الأخـرى مع المطاط الخام المليّن في خلاطات .
- تشكيل (قـولبـة) المطـاط ، ويتم إمـا على مرحلة واحدة حيث يحقن المطاط غير المفلكن إلى داخل فـراغ القـالب ذي الشكل النهـائي المرغـوب فيـه ثم تجرى لـه عمليـة فلكنـة للحصـول على المنتـج النهـائي ، أو على مـرحلتين تتمثل المرحلـة الأولى في تشكيل القالب (المنتج) ، بينما تتمثل المرحلـة الثانية في تقسيـة القـالب عن طـريق تسخينـه بـوسـاطة الهـواء الساخـن أو تشعيعـه ، وتتم عمليـات التشكيـل بعـدة طـرق مختلفـة منهـا الحقن و البثـق والانضغاط والتصفيح . . . وغيرها .



● شكل (١) مخطط مبسط لخطوات تشكيل المطاط .

الألياف الصناعية

أ. يوسف عبد الله اليحيى

عرف الإنسان الألياف الطبيعية منذ أمد بعيد حيث استخدم الصوف والقطن والحرير في صناعة الملابس والحبال التي استفاد منها في عمليات الصيد وغيرها ــ أما الألياف الصناعية فقد اكتشفت الأنواع المشتقة من مصادر طبيعية منها في القرن السابع عشر .

وتعد فترة الثلاثينيات من هذا القرن البداية الحقيقية لصناعة الألياف الصناعية التي لاتعتمد على مصادر طبيعية بل على مصادر بتروكيميائية وذلك مثل ألياف البولي استر والبولي أميدات (النايلون) والأكريليك استر والبولي بروبلين والبولي يوريثان وبولي كلوريد الفينيل والبولي رباعي فلورو إيثيلين وغيرها .

خواص الألياف الصناعية

تصنع الألياف الصناعية من المواد البتروكيميائية ، شكل (١) ، بتشكيل البوليمرات التي تدخل في تكوينها والتي يجب أن تتمتع بصفات كيميائية وفيزيائية معينة من أهمها التالي :ــ

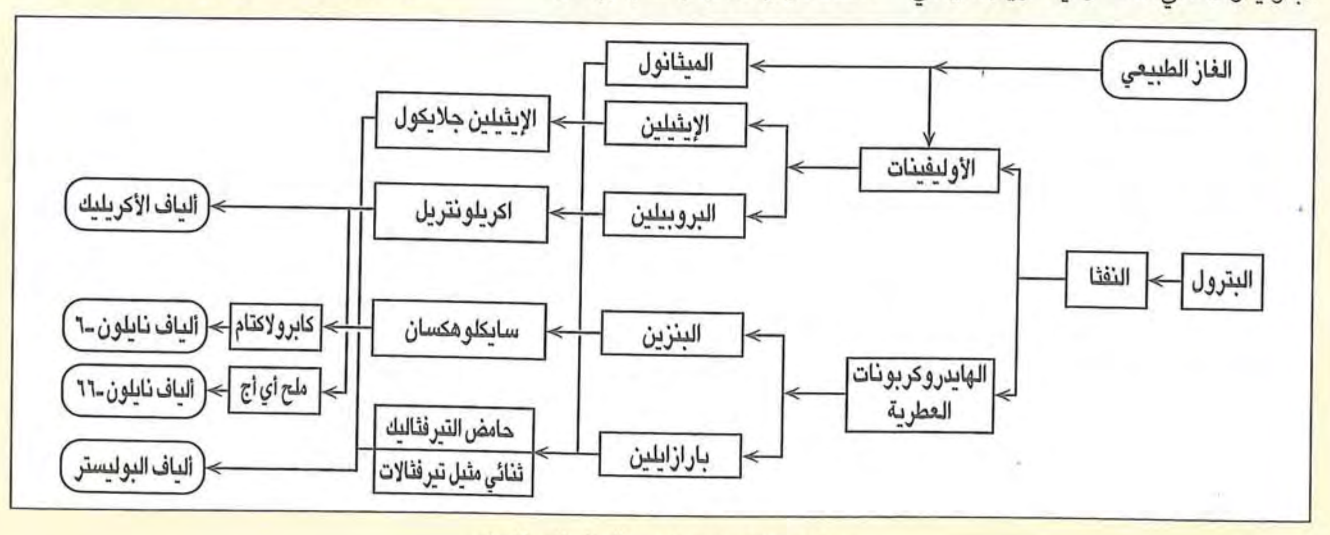
١ ــ خطية السلاسل

ينبغي للسلسلة الكربونية المكونة للألياف الصناعية أن تكون خطية (غير متفرعة) حتى يمكن ترتيبها . وتوجيهها في اتجاه محور الخيط أو الليف ليكتسب الخيط قوة .

فعلى سبيل المثال يعد البولي إيثيلين منخفض الكثافة (بوليمر متفرع) غير جيد في صناعة الألياف لأنه يكوِّن أليافاً ضعيفة مقارنة بالبولي إيثيلين عالي الكثافة (بوليمر خطي) حيث إن التفرعات تعيق ترتيب السلاسل واقترانها بعضها ببعض .

٢ ــ المرونة

تعد السلاسل البوليمرية المرنة غير مناسبة لصناعة الألياف الصناعية ، وذلك يرجع إلى أنه يسهل ارتدادها لتكوين سلاسل حلزونية غير منتظمة مما يعني تغير خصائص (عدم الثبات) الليف تدريجياً مع الزمن . فعلى سبيل المثال يعد بولي أكسيد الإيثيلين غير مناسب في صناعة الألياف الصناعية بسبب وجود روابط إيثيرية يسهل دورانها في سلسلة البوليمر ، بينما يعد بولي تيرفثالات الإيثيلين مناسب للألياف الصناعية بسبب وجود التراكيب الحلقية التي تعيق دوران السلسلة وتقلل من مرونتها لتكسبها ثبات وصلابة أكثر .



● شكل (١) مراحل إنتاج الألياف الصناعية .

٣ ـ توجيه واصطفاف السلاسل

للحصول على ألياف أو خيوط ذات متانة عالية ، يجب أن تكون سلاسل البوليمر قابلة للتوجه والترتيب باتجاه محور الخيط أو الليف ، ويتم ذلك بواسطة السحب البارد لليف إلى عدة أضعاف طوله الأصلي ، وهذا يمكن الحصول عليه من المركبات البوليمرية الخالية من التراكيب التي تعيق عملية التوجه أو الترتيب ، ويتضح ذلك من تركيب بولي تيرفثالات الإيثيلين الصالح لتكوين الألياف الصناعية مقارنة بتركيب بولي فثالات الإيثيلين غير الصالح لتكوين الألياف الصناعية .

٤ ـ القوى الجزيئية

يعد وجود القوى الجزيئية العالية بين سلاسل البوليمرات من المستلزمات الأساس لصلاحية هذه البوليمرات لتكوين الألياف ، ومن أنواع هذه القوى الجزيئية قوى فاندرفالس (Vander Waals Forces) أو الروابط القطبية أو الروابط الهيدروجينية ، ومن أمثلة ذلك تتمتع ألياف البولي استرات والبولي أكريلونيتريل بقوى تجاذبية قطبية بينما تتمتع ألياف النايلون بقوى هيدروجينية تربط بين أجزاء السلاسل المترتبة على طول محور الليف .

٥ ـ التبلور

تتميز معظم البوليمرات المناسبة لتكون الألياف بتبلورها ، بسبب انتظام السلاسل البوليمرية ووجود القوى الجزيئية العالية ، ورغم ذلك توجد بعض بوليمرات غير متبلورة ، ولكنها قادرة على تكوين ألياف جيدة مثل بولي أكريلونتريل بفعل مجموعات النتريل المستقطبة الموجودة في البوليمر .

٦ ـ درجة الانصهار

يجب أن يكون للبوليمر درجة انصهار أو تلين عالية نسبياً لتمكينه من مقاومة ظروف الغسل والكي والاستخدامات الأخرى التي تتعرض فيها الألياف إلى درجات حرارة مرتفعة ، كما أن قوى التجاذب المتبادلة بين الجزيئات تؤثر على درجة الانصهار .

فمثلاً تبلغ درجة انصهار البولي ايثيلين ١٧٠°م مقارنة مع درجة انصهار النايلون ـ ٦٦ ، التي تبلغ ٢٦٤°م ويرجع ذلك إلى أن النايلون لديه مجموعتان C=O, NH قادرتان على تكوين روابط هيدروجينية في المناطق المتبلورة .

٧ ـ الثبات الكيميائي

قد يتأثر البوليمر بالماء والأحماض والقواعد والعوامل المؤكسدة ، وقد يتأكسد تحت تأثير الضوء ، فمثلاً يتصف النايلون بأن له مقاومة جيدة تجاه القواعد ، ولكن يتحلل بسهولة عند وجود الحوامض بينما يتصف بولي تيرفثالات الإيثيلين بمقاومة شديدة للأحماض ، ويتحلل في وجود القواعد .

٨ ـ القابلية للصناعة

يقصد بالقابلية للصناعة قدرة الليف على التكون (التشكل) عند معاملته بالمحاليل المائية أو المواد الصبغية ، حيث يؤدي ذلك إلى كثرة استخدام الليف الناتج .

٩ ـ امتصاص الرطوبة

تعد قابلية الألياف لامتصاص الرطوبة ذات تأثير ملحوظ في الراحة التي ترافق ارتداء الأقمشة المصنوعة من هذه الألياف ، وعليه تعد الألياف ذات القابلية الضعيفة لامتصاص الرطوبة باردة ودبقة (لها قابلية التصاق بالجسم) ، كما أن امتصاص الألياف للرطوبة يقلل أيضاً من الكهربائية الساكنة التي تنشأ نتيجة الاحتكاك بالجسم ، وربما يكون من أحد مساوىء الألياف الصناعية تدني امتصاصها للرطوبة ، غير أن النايلونات المحتوية على مجاميع مستقطبة ، مثل مجاميع الأميدات القادرة على تكوين الروابط الهيدروجينية لها قابلية امتصاص عالية نسبياً للرطوبة ، بينما نجد أن البولي بروبلين لا يمتص الرطوبة مطلقاً وعليه يعد غير مريح للجسم مقارنة بالنايلون .

١٠ ـ خواص أخرى

إضافة لما تم ذكره يجب أن تكون الألياف مقاومة للاشتعال ، وغير سامة وغير مسببة للحساسية الجلدية ، ومقاومة لتأثير البكتريا وغيرها .

ويبين الجدول (١) مقارنة الخواص الفيزيائية والكيميائية لأهم الألياف الصناعية .

الألياف / الخاصية	الصوف	الأكريليك	الأكريليك المطور	البوليستر	النايلون
مقاومة الشد جم/داين	١ ـ ١,٧	٤ ـ ٥	٣	٤,٤ ـ ٦,٦	٤,٧ ـ ٥,٦
الاستطالة ٪	٢٥ ـ ٣٥	١٦ ـ ٢١	١٦	١٨ ـ ٢٢	٢٥ ـ ٢٨
الانكماش جم/داين	٣٩	٢٤	٣٠	٢٣ ـ ٦٣	٢٠
مقاومة الاحتكاك	٩٠	٢٣٠	ـ	١٥٧٠	٢٥٢٠
امتصاص الماء	٢١,٩٪ عند ٩٠ من الرطوبة النسبية	٢٪ عند ٩٥ من الرطوبة النسبية	ـ	٠,٥٪ عند ٩٥ من الرطوبة النسبية	٨٪ عند ٩٥ من الرطوبة النسبية
أثر الحرارة	يكون خشن عند ١٠٠°م ويتفك عند ١٣٠°م	درجة الالتصاق عند ٢٢٥°م	درجة الالتصاق عند ٢٣٥°م	درجة الالتصاق عند ٢٤٠°م	منصهر عند ٢٦٢°م
أثر الضوء	ضعيف	مقاوم جداً	طفيف	قليل	ضعيف
أثر الأحماض (المركزه عند درجة حرارة الغرفة)	مقاوم	مقاوم	مقاوم	مقاوم	ضعيف
أثر القلويات	قابل (حساس)	جزئياً	مقاوم	مقاوم	مقاوم
أثر المذيبات العضوية	مقاوم	مقاوم	مقاوم	مقاوم	مقاوم
مقاومة العث	لايقاوم	بالكامل	بالكامل	بالكامل	بالكامل
مقاومة العفن	جيد	بالكامل	بالكامل	بالكامل	بالكامل
قابلية الصبغ	جيد	جيد	جيد	جيد	جيد

● جدول (١) مقارنة لبعض الألياف الصناعية .

طرق غزل الألياف الصناعية

تطلق كلمة الغزل على تشكيل الألياف الصناعية من البوليمر بالرغم من أن عملية التصنيع لا تعتمد على المفهوم اللغوي لعملية الغزل التي كانت تستخدم سابقاً لتجميع الشعيرات القطنية أو الصوفية بهيئة تراكيب خيطية تستخدم لأغراض الحياكة وصناعة الأنسجة .

وهناك عدة تقنيات لغزل المواد البوليمرية إلى تراكيب ليفية تعتمد على نوع البوليمر وخواصه الذوبانية ودرجة

النـــوع	نوع الغزل
بولي أميد أونايلون ، ألياف :- النايلون ـــ٦٦ ، نايلون ـ٦ ، جيانا البرلون ـ تيترون ، أميلان ـ كبرولان	مصهور
البوليستر :- داكرون ، تريفيرا ، كوديل ، فورتريل	مصهور
الأكريليك والأكريليك المطور :-	
ألياف أورلون ،	جاف
ألياف أكريلان ،	رطب
ألياف دينيل (فينايل ـ أكريليك) ،	جاف
ألياف فيريل	جاف
فينيل وفينيليدين :- ألياف ساران	مصهور
ألياف Spandex :-	
ألياف ليكرا	جاف
ألياف نوما	رطب
كلوسبان	رطب
الأوليفينات :- ألياف البولي بروبلين ، أفيجون ، هركولون	مصهور
السليليوز المشكل ألياف الرايون « الحرير الصناعي (الفيسكوز)	رطب
إسترات السليلوز :-	
ألياف الخلات ، أسيل ، أسترون ، ألياف	جاف
ثلاثي الخلات ، أرنيل .	جاف
الألياف الزجاجية	مصهور

● جدول (٢) طرق الغزل للألياف الصناعية .

حرارة انصهاره ، جدول (٢) .

ويتم تحويل البوليمرات إلى خيوط إما من مادة منصهرة أو مذابة أو مستلحبة وذلك كما يلي :-

١ ـ الغزل من المنصهر

تتلخص هذه التقنية بتحويل البوليمر إلى منصهر ، ثم ضخ المنصهر تحت ضغط عالٍ خلال صفيحة معدنية تحتوي على عدة ثقوب صغيرة متساوية الأقطار . يخرج المنصهر عبر هذه الثقوب مكوناً تراكيب خيطية رفيعة سرعان ما تتصلب عند ملامستها للهواء ، ثم تجمع هذه الخيوط مكونة تركيباً خيطياً تجرى عليه بعض العمليات التقنية مثل البلورة والسحب البارد والتزييت والتغرية والصباغة وغيرها من العمليات التي تؤدي في النهاية إلى صناعة الليف .

٢ ـ الغزل من المحاليل

تستخدم هذه التقنية في تصنيع الألياف من البوليمرات التي لايمكن تحويلها إلى منصهرات تحت الظروف العادية إما بسبب الارتفاع العالي لدرجة انصهارها أو بسبب تفككها عند تعرضها إلى درجة حرارة مرتفعة ، وتتلخص هذه الطريقة بإذابة البوليمر في مذيب مناسب (عضوي أو لاعضوي) ثم يضخ المحلول بسرعة ثابتة خلال صفيحة المغزل فيخرج منها على هيئة تراكيب خيطية .

في هذه التقنية يجب أن تكون المحاليل المستخدمة في الغزل مركزة قدر المستطاع بغية تقليل تركيز المذيب في المحلول الذي بدوره يؤثر على انتظام سمك الخيط الناتج . غير أن الزيادة العالية في التركيز قد تؤدي إلى زيادة ملحوظة في لزوجة المحلول تصعب معها عملية بثقه عبر المغزل أو ترشيحه قبل البثق ، ومن جانب آخر يمكن أن تجري عملية الغزل عند درجة حرارة مرتفعة نسبياً بغية تقليل لزوجة المحلول المراد غزله .

بعد خروج المحلول من ثقوب صفيحة المغزل تجرى عليه عمليات تصلب لتشكيل الخيوط بواسطة إحدى طرق الغزل التالية:-

● **الغزل الرطب (Wet Spinning)** : وفيه تمرر التراكيب الخيطية في حوض يحتوي على المادة المُرَسِّبة ، والذي يشترط فيها أن تكون مذيباً جيداً للمادة المستخدمة في إذابة البوليمر ، ولكنها لاتذّوب البوليمر نفسه ، وبذلك تتصلب التراكيب الخيطية لتدخل بدورها إلى مراحل التصنيع الأخرى .

● **الغزل الجاف (Dry Spinning)** : ويتم بتبخير مذيب البوليمر من الخيوط المبثوقة من المغزل بتعريضها إلى تيار ساخن من الهواء .

٣ ـ الغزل من المستحلبات

تجري عملية الغزل من المستحلبات أو العوالق البوليمرية للبوليمرات التي يصعب صهرها وغير قابلة للإذابة .

ومن أمثلة ذلك يجري تصنيع ألياف بولي رباعي فلورو إيثيلين (تفلون) بتحويل البوليمر إلى هيئة عجينة بإضافته إلى محلول زانثات السليلوز (Cellulose Xanthate) التي تحتوي على ٩٥٪ تفلون و ٥٪ سليلوز ، وتغزل العجينة بالغزل الرطب ثم تجري عملية تفكيك السليلوز لتبقى التراكيب الخيطية المتكونة من التفلون فقط لتدخل بدورها في عمليات الغزل الأخرى مثل السحب وغيره .

العمليات التكميلية للألياف

بعد غزل البوليمر إلى التراكيب الخيطية بأي من الطرق المذكورة سابقاً تُجْرى عليها سلسلة من العمليات الأساس قبل أن تصبح مناسبة لعمليات النسج . ومن أهم هذه العمليات مايلي :-

* عمليات التبلور والسحب البارد للتراكيب الخيطية .

* تنظيف التراكيب الخيطية مما يكون قد علق بها من مواد ملوثة أو شوائب ، وتتم عملية التنظيف عادة باستعمال محاليل المنظفات .

* عمليات التزييت من أجل تقليل الاحتكاك بين التراكيب الخيطيـة وبين المعـدات التصنيعية في المراحل اللاحقة .

* عمليات الطلاء ، وتتضمن إحاطة الألياف بطبقة رقيقة (إكساء) من المواد الصمغية من أجل المحافظة عليها أثناء عمليات النسيج .

أنواع الألياف الصناعية

بالإضافة لألياف النايلون ـ التي سيتم تناولها في مقال منفصل ـ توجد عدة أنواع من الألياف الصناعية تختلف باختلاف البوليمر المكون لها ، جدول (٣) . ومن أهم هذه الألياف مايلي : ـ

● ألياف البوليستر

يتم إنتاج ألياف البوليستر (ألياف البولي إيثيلين ثيرفثالات) تجاريـا بغزل المنصهر الناتج عن بلمرة إستر الإيثيلين جلايكول إما مع ثنائي ميثيل ثيرفثالات أو مع حامض الثيرفثاليك وذلك باستخدام الطريقة المتقطعة أو المستمرة .

يتم تفاعل الأسترة والبلمرة للإيثيلين جلايكول مع ثنائي ميثيل ثيرفثالات عند نسب جزيئية تتراوح ما بين ١:٢,٥ إلى ١:٤,٥ على التوالي ، وذلك على خطوتين حيث تتم الخطوة الأولى (الأسترة) عند درجة ١٥٠ ـ ١٨٠°م بوجود مادة محفزة من خلات المنجنيز والكالسيوم والزنك ، أما الخطوة الثانية (البلمرة) فتتم بعد تقطير الميثانول المتشكل في الخطوة الأولى عند درجة ٢٨٥°م تحت ضغط منخفض بوجود مادة محفزة من ثلاثي أكسيد الانتمون مع مركبات الفوسفور كمواد مثبتة لتثبيط الأسترة التبديلية .

من جانب آخر يتم تفاعل الأسترة والبلمرة للإثيلين جلايكول مع حامض الثيرفثاليك بنسب جزئية تتراوح ما بين ١ : ١ إلى ١:١,٥ على التوالي ، حيث تتم الأسترة بدون مادة محفزة عند درجة حرارة ٢٦٠°م ، والبلمرة عند درجة حرارة ٢٨٥°م بوجود ثلاثي أكسيد الأنتمون كمادة محفزة .

وفي العادة لايتمتع مصهور البوليمر الناتج في كلتا الحالتين المذكورتين بثبات كبير لذا فإن التفاعل يتم بسرعة مع سرعة تفريغ البوليمر الناتج من المفاعل على شكل صفائح بسمك يتراوح بين ٢ إلى ٣ مم وعرض ٤٠ ـ ٥٥سم .

يتم بعد الخطوة المذكورة تبريد الصفائح بالماء وتقطيعها بآلة قطع إلى حبيبات ومن ثم تجفيفها وتنقيتها من الشوائب الميكانيكية .

ويعد امتصاص بولي إيثيلين ترفثالات للرطوبة أقل من امتصاص البولي أميد ، كما أن حبيبات البوليمر فيه يمكن صهرها في جهاز بثق (Extruder) لتصل إلى رؤوس الغزل تحت ضغط ٥٠ ـ ٨٠ ضغط جوي بضخ المصهور من خلال دواليب مسننة ومتصلة بصفائح تشكيل تحتوي الواحدة منها على ٥٠٠ إلى ٧٠٠ ثقب .

من جانب آخر تتطلب صناعة حرير البوليمر وجود صفائح لها عدد من الثقوب مساوٍ لعدد الشعيرات (Filaments) التي سيشكل منها الخيط .

توضع صفيحة تشكيل الخيوط (المغزل) بشكل أفقي لتخرج الخيوط من الصفيحة بشكل عمودي من الأعلى إلى الأسفل ويتم تعريضها مباشرة إلى هواء بارد لتتجمد .

وفي حالة صناعة الحرير فإن الشعيرات تلف ثم تسحب إلى ستة أضعاف طولها تقريباً من خلال آلة سحب الخيوط عند درجة حرارة تتراوح بين ١٠٠ ـ ١٣٥°م ، وعند الحاجة إلى غزل خيوط مخلوطة بالقطن يجري السحب في خطوتين ليتم بعدها فتل الشعيرات « تجعيدها » مع تجفيفها وتشكيلها على شكل بالات أو كابلات .

● ألياف الأكريليك

تمثل ألياف الأكريليك (Acrylic Fibers) وألياف الأكريليك المطور ثلث مجموع الإنتاج العالمي من الألياف الصناعية ، وتعد طريقة الغزل المصهور غير مناسبة بسبب تفكك البوليمر عند الصهر ، وعليه تستخدم مذيبات عالية القطبية ـ مثل مذيب ثنائي ميثيل استامايد أو ثنائي ميثيل الفورم أميد (DMF) ـ لإذابة البوليمر ، ومن ثم تستخدم طريقة الغزل الرطب أو الجاف.

يتم الغزل الرطب بتمرير الرزم « مجموعة الخيوط » إلى حوض يتم فيه سحب الخيوط بخطوة أو خطوتين ليبلغ طولها ٨ ـ ١٤ ضعف طولها قبل السحب ، ثم تتم إزالة آثار المذيب بغسلها بالماء عدة مرات ، و يتم الغسيل بتيار معاكس حتى يزداد تركيز المذيب وتصبح عملية استعادته

الاسم الشائع	تحديد الألياف للمواد المتشكلة
البوليستر	بولي إيثيلين ثيرفثالات (٨٥٪ على الأقل)
أسيتات	خلات السليللوز ، ثلاثي أسيتات والتي لاتقل عن ٩٢٪ من خلات السليلوز
الأكريليك	على الأقل يحتوي ٨٥٪ من وحدات الأكريلويتريل
الأراميد	بولي أميد والذي يكون على الأقل ٨٥٪ من الأميد متصل مباشرة بحلقتين أرماتية «عطرية » .
الأكريليك المطور	أقل من ٨٥٪ لكن على الأقل يحوي على ٣٥ ٪ من وحدات الأكريلويزيل .
النايلون	بولي أميد والذي يكون منه أقل من ٨٥٪ من الأميد متصل مباشر ةبحلقتين
الرايون	سيليوز متشكل مع أقل من ١٥٪ مواد كيمائية متحدة
ساران	على الأقل ٨٠٪ من كلوريد الفينليدين
سباندكس	مرن وعلى الأقل ٨٥٪ جزء من بولي يورثين الأسفنج الصناعي .
فينال	على الأقل ٥٠٪ من وحدات الكحول الفينيل وعلى الأقل ٨٥٪ من مجموع فينل الكحول + وحدات الأسيتال
فينون	على الأقل ٨٥٪ من وحدات كلوريد الفينيل
الأوليفين	

● جدول (٣) الأسماء الشائعة لصناعة ألياف المنسوجات ومواصفاتها .

مجديـــــــــة اقتصادياً، ثم تضاف المواد المساعدة المعروفة في صناعة النسيج مثل الصباغة ومثبتات الألوان ومضادات الكهرباء الساكنة وغيرها.

يتم الغزل الجاف بضغط محلول البوليمر الساخن - عند درجة حرارة عالية - من الأعلى إلى الأسفل خلال صفيحة غزل تحتوي على عدد كبير من الثقوب، وعند خروج خيوط المحلول من خلال الثقوب يمرر عليها تيار معاكس من هواء ساخن تتراوح درجة حرارته من ١٤٥°م - ١٩٥°م لتبخير المذيب ومن ثم تسحب الخيوط إلى ٨ - ١٤ ضعف طولها.

ومن أجل تحسين خواص خيوط البولي أكريلونيتريل وخيوط الأكريليك المطور فإنها تخلط مع خيوط أخرى مثل القطن والصوف بهدف زيادة تحملها وتحسين خواصها الصناعية وثباتها.

تعد خيوط البولي أكريلو نيتريل ذات درجة قليلة في امتصاص الرطوبة ولكنها كافية لتجنب المشكلات الناشئة عن شحنات الكهرباء الساكنة.

ألياف البولي بروبلين

تحضّر ألياف البولي بروبلين إما من حبيبات بولي بروبلين متماثل التركيب (Iso-tactic) حيث يمزج البوليمر (نسبة ٩٥٪) بمثبتات حرارية ومثبتات ضوئية (٥٪)، أو من رقائق البولي بروبلين.

تعد ألياف البولي بروبلين غير قابلة للصباغة بطرق صباغة النسيج العادية، لذا فإنها تصبغ قبل تشكيل الألياف بإضافة بعض العجائن المساعدة في الصباغة، ثم يخفف البوليمر بعد إضافة المواد المثبتة للصهر عند درجة حرارة ٢٨٠ - ٣٠٠°م بجهاز الصهر والبثق، ثم يدفع عند ضغط يتراوح بين ٧٠ - ١٣٠ ضغط جوي إلى رؤوس تشكيل الخيوط وهكذا...

ألياف أخرى

بالإضافة للألياف المذكورة توجد ألياف صناعية أخرى يتمثل بعضها فيما يلي: -

* **ألياف الكلورو (Chlorofibers)**: ومن أهمها ألياف بولي كلوريد الفينيل (Poly Vinyl Chloride) وألياف بولي كلوريد الفينيليدين (Poly Vinylidene Chloride).

ومن أهم مايميز الألياف المذكورة أنها تحتوي على أكثر من ٥٠٪ من وحدات المونومير. وتعرف الألياف المحتوية على أكثر من ٨٥٪ وزناً من وحدات كلوريد الفينيل بالياف الفينون (Vinyon)، بينما تعرف الألياف التي تحتوي على أكثر ٨٠٪ وزناً من وحدات كلوريد الفينيليدين بألياف الساران (Saran).

يتم إنتاج كل من الفينون والساران ببلمرة المونومير عند درجة حرارة ٦٠ - ٧٠°م لتكوين بوليمر غير متماثل (Atactic) بوزن جزيئي ٧٠,٠٠٠ - ٨٥,٠٠٠ يعزل المحلول بعدها باستخدام طريقة الغزل الرطب أو الجاف.

تعد ألياف الكلورو من الألياف المقاومة للهب والمواد الكيميائية وهي تغزل في العادة مع ألياف القطن أو الصوف.

* **ألياف بولي كحول الفينيل**: وتنتج ببلمرة خلات الفينيل في الميثانول ثم إماهة الناتج بالإماهة القلوية (Alkaline) لإنتاج بوليمر بوزن جزيئي ١٢٠٠ - ٢٥٠٠ يمكن غزله بطرق الغزل الرطب أو الجفاف.

تستخدم ألياف بولي كحول الفينيل كخليط في صناعة الألبسة القطنية والصوفية.

* **ألياف بولي رباعي فلورو الإيثيلين**: ويتم إنتاجها ببلمرة رباعي فلورو الإيثيلين تحت ضغط جوي عادي وبوجود بير سلفات أو بيروكسيد في الماء لإعطاء بوليمر يتراوح وزنه الجزيئي بين مائة ألف إلى مليون وحدة جزيئية ليتم تشكيل الخيوط منه بطريقة الغزل من المستحلب.

تستخدم ألياف بولي رباعي كلورو الإيثيلين كعوازل للأسلاك في الأنظمة الكهربائية وفي مرشحات المضخات وفي صناعة المعاطف المقاومة للأحماض وللمواد الكيميائية.

صناعة المنسوجات

هناك عدد من الشروط اللازم توفرها لصناعة المنسوجات من الألياف الصناعية من أهمها: -

١- أن تكون الملابس « الخام » غير قابلة للانكماش، إذ تزداد جودة الملبس كلما قل انكماشه.

٢- أن تحتوي على مواد مضافة ومضادة لشحنات الكهرباء الساكنة.

٣ - أن تكون قابلة للصباغة بدرجة ممتازة، ويعتمد ذلك على نوع الألياف ومدى تأثرها بالاحماض والحرارة والضوء.

ولكي تصلح مادة ملونة لتكون صبغاً يجب أن يتوفر فيها - إلى جانب اللون المناسب وقدرة الصبغ بسطح القماش - درجة عالية من الثبات تجاه العوامل الأخرى مثل الضوء والقواعد المخففة.

تمتاز الألياف الطبيعية مثل الحرير والصوف « البروتينات » والقطن (سليلوز) بوجود عدد كبير من المجموعات الفعالة، لذا فهي تصبغ بسهولة، أما الألياف الصناعية مثل النايلون فإنه يسهل صبغها بالأصباغ المحتوية على مجموعة سلفونيك (SO_3H) لقدرة هذه المجموعات على إنشاء ارتباط أيوني مع مجموعة الأمين الواقعة على أطراف السلاسل التي تكون طليقة عند درجة حرارة ١٠٠°م تقريباً.

أما خيوط البولي بروبلين الذي تفتقر سلسلته إلى أية درجة من القطبية فإن صبغها بالطرق التقليدية غير ممكن لذا فإنه يتم سحق البولي بروبلين مع مسحوق الصباغ قبل عملية غزل الخيوط، كما أنه يمكن خلط البولي بروبلين قبل عملية الغزل مع مبلمر يحتوي على مجموعات قاعدية، فإذا تم تشكيل هذه الخيوط فإن المجموعات القاعدية تكوّن مواقع ارتباط للأصباغ الحامضية.

٤- أن تكون المنسوجات المصنوعة من الألياف شعرية وغير سميكة كما في جدل الحبال، وصناعة بعض الموكيت والسجاد.

٥ - تميز الخيوط بعضها عن بعض بعدد من الخصائص مثل: الكثافة الضوئية وعدد الشعيرات، واتجاه البرم، وعدد الجدائل المستخدمة في الغزل الصيادي (برم خيطين أو أكثر).





د. ابراهيــم محمــود النجـار

تعرف لدائن البولي أميدات بالنايلونات ، وقد بُدىء بتصنيعها في منتصف الثلاثينيات، وهي عبارة عن مُبَلْمَرات تنتج من البلمرة التكاثفية بين الأحماض ثنائية الوظيفة والأمينات الثنائية مثل النايلون-٦٦ والنايلون-٦١٠ (حيث يدل العدد الذي يلي كلمة النايلون مباشرة على عدد ذرات الكربون في الحامض والعدد الآخر الذي يليه على عدد ذرات الكربون في جزيئة الأمين) ، أو فتح حلقة اللاكتام مثل النايلون -٦ والنايلون -١٢ (حيث يدل كل عدد على عدد ذرات الكربون في الأمين أو الحامض الأميني) ، أو ببلمرة الأحماض أحادية الوظيفة الأمينية مثل النايلون -٧ والنايلون -١١ و ١٢ وغيرها.

يوضح الجدول (١) أنواع النايلونات والتركيب الكيميائي للمونومر المكون منه. فمثلاً النايلون -٦١٠ عبارة عن بوليمر من حامض السيباسيك (١٠ذرات كربون) ـ حامض ثنائي الوظيفة ـ مع سداسي ميثلين ثنائي أمين (٦ ذرات كربون) بينما النايلون-٦ عبارة عن بولي كابرولاكتام (٦ذرات كربون) وهكذا.

ينتج كل من النايلون -٦ ، ٦٦ ، ٦١٠ على نطاق تجاري واسع بينما تنتج النايلونات الأخرى بنطاق تجاري ضيق ، وعليه سيتناول هذا المقال إنتاج واستخدامات النايلونات المذكورة .

النايلــــون -٦

يحضرّ النايلون-٦ (بولي أميد - ٦) ، شكل (١) ، ببلمرة الكابرولاكتام وذلك إما في مفاعل ضغط بالطريقة المتقطعة أو مفاعل أنبوبي بالطريقة المستمرة في جو من النيتروجين عند درجة حرارة ٢٥٦ - ٢٧٠ْم بوجود الماء (٢-٣٪) ومادة لتثبيت الوزن الجزيئي (بنسبة ١,٢٪) عبارة عن حامض أحادي الوظيفة مثل حامض الخل .

تستغرق عملية البلمرة بين ١٢ إلى ٢٤ ساعة حسب كمية المبادر ودرجة

المونومر	نوع النايلون	الصيغة	درجة الانصهار التقريبية (°م)
كابرولاكتام	٦	$CH_2 - (CH_2)_4 - C = O$ (حلقة عبر NH)	٢٢٣
حامض الأديبيك + سداسي ميثيلين ثنائي أمين	٦٦	$HOOC - (CH_2)_4 - COOH + H_2N - (CH_2)_6 - NH_6$	٢٦٥
حامض السيباسيك+ سداسي ميثيلين ثنائي أمين	٦١٠	$HOOC - (CH_2)_8 COOH + H_2N - (CH_2)_6 - NH_6$	٢١٥
حامض ١١ ـ أمينو أنديكانوئيك	١١	$NH_2 - (CH_2)_{10} - COOH$	١٩٠
لورولاكتام	١٢	$CH_2 - (CH_2)_{10} - C = O$ (حلقة عبر NH)	١١٩
أكريل أميد	٣	$CH_2 = CHCONH_2$	٣٢٠
٢ـ بيروليدون	٤	$CH_2 - (CH_2)_2 - C = O$ (حلقة عبر NH)	٢٦٥
فاليرولاكتام	٥	$CH_2 - (CH_2)_3 - C = O$ (حلقة عبر NH)	٢٦٠
حامض ٧ ـ أمينوهيبتانوئيك	٧	$H_2N - (CH_2)_6 COOH$	٢٢٣
حامض ٩ ـ أمينو اوكتانوئيك	٩	$H_2N - (CH_2)_8 - COOH$	٢٠٩
حامض ١٠ ـ أمينو ديكانوئيك	١٠	$H_2N - (CH_2)_9 - COOH$	١٨٨

● جدول (١) بعض أنواع النايلون والتركيب الكيميائي ودرجة الانصهار لكل نوع .

انتظام توزيع الوزن الجزيئي الناتج.

تتم البلمرة ، في حالة استخدام الطريقة المتقطعة ، عند ضغط يتراوح بين ٢٠ إلى ٣٠ ضغط جوي لبخار الماء يُخفض بالتدريج إلى ضغط جوي عادي ثم إلى ضغط أقل عند نهاية عملية البلمرة .

تتم البلمرة في حالة الطريقة المستمرة تحت ضغط جوي عادي ـ بوجود النيتروجين ـ في مفاعل رأسي يدخل فيه مزيج التفاعل من أعلى ليؤخذ ناتج البلمرة من أسفل.

يتم ضغط ناتج البلمرة المصهور على شكل خيوط قطرها ١,٢ – ٢مم في حوض مائي حيث تتجمد على شكل قضبان يتم تقطيعها بعد ذلك إلى قطع صغيرة بطول ١,٥ – ٢مم تحتوي على حوالي ١٠٪ من المونومر غير المتفاعل .

تتم إزالة المونومر غير المتفاعل بالاستخلاص المتعدد المراحل الذي يستغرق حوالي ٢٠ ساعة ، بعدها يتم ترشيح البوليمر وتجفيفه تحت ضغط منخفض (٠,١٠ضغط جوي) ، ثم تخزينه تحت جو من النيتروجين في خزانات ، يعبأ بعدها في أكياس من البولي إيثيلين لا تتجاوز نسبة الرطوبة فيها ٠,٠٥٪ .

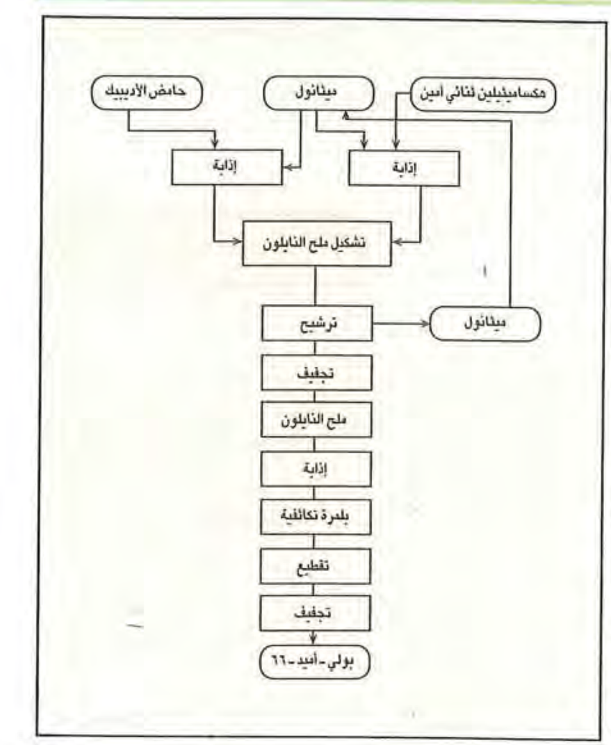
النايلون - ٦٦

يحضّر النايلون –٦٦ (بولي أميد –٦٦) ببلمرة مزيج مكون من حامض الأديبيك $[HOOC\ (CH_4)_4\ COOH]$ وهكسا ميثلين ثنائي أمين $[H_2N\ (CH_2)_6\ NH_2]$ ، شكل(٢) .

● شكل (١) مخطط تحضير النايلون –٦ .

تتم البلمرة بالطريقة المتقطعة بتلقيم المحلول المائي (٦٠٪) للمواد المتفاعلة المذكورة بكميات متكافئة كيميائياً في مفاعل تحت جو من النيتروجين عند درجة حرارة ٢٢٠ – ٢٣٠°م وضغط ١٥ – ١٨ ضغط جوي .

تبقى مواد التفاعل تحت الظروف المذكورة لمدة ساعتين بعدها يتم رفع درجة الحرارة بالتدريج حتى تبلغ ٢٧٥ – ٢٨٠°م، ويصرّف البخار الزائد ليبقى الضغط في حدود ١٥ – ١٧ ضغط جوي . بعدها يخفف الضغط بالتدريج مع تثبيت درجة الحرارة في حدود ٢٨٠°م حتى تنتهي عملية البلمرة عند الوزن الجزيئي المطلوب.يضغط مصهور البوليمر من خلال الماء ليتجمد على شكل شريط رقيق أو قضبان يتم بعدها تقطيعها إلى أبعاد ٢×٢مم. تجفف القطع عند ضغط ٠,١ ضغط جوي ودرجة حرارة ١٠٠°م لمدة ٢٤ ساعة ، ثم تعبأ وتخزن حسب الطريقة المتبعة في النايلون –٦ .



● شكل (٢) مخطط تحضير النايلون –٦٦ .

النايلون -٦١٠

ينتج النايلون –٦١٠ بطريقة مشابهة لإنتاج النايلون-٦٦ وذلك ببلمرة مزيج من حامض السيباسيك $HOOC\ (CH_2)_8\ COOH$ وسداسي ميثلين ثنائي الأمين بنسبة مولية متساوية.

يتميز النايلون –٦١٠ بأن له صفات تجعله صالحاً كشعيرات مفردة ، ولذلك فإنه لا يصلح للاستعمال كليف نسيجي ، وبدلاً من ذلك فإنه يستعمل في صناعة الفرش ومعدات الرياضة (شبكات كرة القدم وكرة اليد) وشباك الصيد خاصة وأنه قليل الامتصاص للرطوبة مما يجعله يحافظ على تيبسه وخواصه الميكانيكية عند تعرضه للبلل .

مضافات تحسين الجودة

تضاف للانواع المختلفة للبولي أميد مواد أخرى بنسبة تقل عن ٥٪ وزناً لتحسين مظهره وخصائصه التصنيعية.

تشمل المضافات المستخدمة لتغيير مظهر البولي أميد مواد مانعة للأكسدة ومواد ضد الشحنات الكهربائية الساكنة وعوامل مانعة للتحلل الإحيائي ومواد حافظة ، إضافة إلى عوامل نفخ ، ملونات ، مواد نكهة ، مثبتات ضد الإماهة والتحلل الحراري ومواد مانعة للتحلل بفعل الأشعة فوق البنفسجية.

تشتمل مضافات تحسين الخصائص التصنيعية على مواد ملونة ، مواد تزييت ، عوامل تحرير (لفظ) القالب ، بالإضافة إلى مواد مغلّظة أو مخفّضة للزوجة.

تشكيل النايلون

يتم تشكيل البولي أميد (النايلون) بقولبته لأشكال عدة حسب نوع الاستخدام المطلوب فهو قد يتشكل كقوارير وأوعية أوطبقات رقيقة انبوبية أو مسطحة أو شرائط أو خيوط.

يتم تشكيل القوارير والأوعية بواسطة القولبة بالحقن عند درجة حرارة ١٨٠ – ١٩٠ْم ، ويضاف إلى ناتج القولبة مضافات أخرى مثل خيوط الزجاج لتقوية المنتج. أما تشكيل الطبقات الرقيقة الأنبوبية (سماكة ٠,٦ – ٠,٨مم) والطبقات الرقيقة المسطحة والألواح والشرائط والقضبان والخيوط وغيرها ، فيتم تشكيلها بالبثق باستخدام أصناف البولي أميد متوسطة أو عالية درجة الانصهار ، وذلك حسب نوع السلعة المطلوبة.

تعد عملية إنتاج الخيوط من أهم التطبيقات الصناعية للبولي أميد حيث تجري تلك العملية حسب نوع خيوط النايلون المطلوبة. ونظراً لقلة تكلفة المواد الخام لكل من النايلون –٦ والنايلون –٦٦ فانهما ينتجان على نطاق تجاري أوسع من النايلون –٦١٠ والنايلونات الأخرى ، ولهذا سنتناول في هذا المقال طرق إنتاج خيوطهما بشيء من التفصيل.

● خيوط النايلون –٦

يمكن تشكيل خيوط النايلون –٦ بإحدى طريقتين هما إما من رقائق البوليمر، أو بعد عملية البلمرة المباشرة وذلك كما يلي :ـ

* **خيوط من رقائق البوليمر :** ويتم إنتاجها بصهر البوليمر في جهاز صهر فولاذي غير قابل للصدأ عند درجة رطوبة لا تتجاوز ٠,٠٥٪ ودرجة حرارة ٢٥٠ – ٢٦٠ْم في جو من النيتروجين. ينتقل المصهور إلى فتحة ذات أسنان ، ويضغط في تيار مستمر بعدها يمرر من خلال صفيحة فولاذية مثقبة بثقوب قطرها ٠,٠٢٥ – ٠,٠٥٠مم ، ثم يترك البوليمر الخارج من الثقوب ليلامس هواءاً بارداً ليجمد مباشرة ، تبرد الخيوط المتجمدة عند درجة حرارة ٢٠ – ٢٥ْم ، ويدهن سطحها بمزلقات وبمواد مقاومة للكهرباء الساكنة ، وتلف عند درجة حرارة ١٨ – ٢٠ْم ودرجة رطوبة ٤٥ – ٥٥٪ .

بعد اكتمال عملية اللف تترك الخيوط لمدة ٢٤ ساعة لاكتمال تبلورها في غرفة تكييف عند درجة حرارة ٢٠ – ٢٢ْم ورطوبة ٥٥ – ٦٠٪ . بعدها تسحب الخيوط إلى أربعة أضعاف طولها عند درجة حرارة ٨٠ – ١٠٠ْم.

* **خيوط بعد البلمرة مباشرة :** وفيها يتم سحب البوليمر المصهور مباشرة من المفاعل الانبوبي عند ضغط يساوي ٠,٠١ ضغط جوي ودرجة حرارة ٢٥٠ْم ، وذلك بضغط البوليمر المصهور من خلال ثقوب بواسطة مضخة ذات دولاب مسنين.

● خيوط النايلون –٦٦

تُصنَّع هذه الخيوط بصهر حبيبات البوليمر عند درجة حرارة ٢٦٠ – ٢٧٠ْم لتمر خلال مضخة وصفيحة مثقبة لفترة قصيرة تسمح بتشكيل ١٢٠٠م من الخيوط بشكل دقيق. تُبرَّدُ الخيوط الخارجة من الثقوب إلى ٧٠ْم ، ويضخ عليها بخار الماء لامتصاص الرطوبة. بعدها تلف الخيوط الرطبة وتسحب إلى ٤ – ٥ أضعاف طولها ، ثم تجدل الخيوط بلطف وتلف على شكل خيوط حريرية ناعمة صالحة للأغراض النسيجية. وفي حالة الحاجة إلى الحرير التقني يمكن سحب الخيوط ومطّها عند درجة ١٠٠ – ٢٠٠ْم.

خواص خيوط النايلون

تتميز خيوط النايلون بأن لها درجة انصهار عالية نسبياً مقارنة بالخيوط الأخرى بسبب وجود الرابطة الهيدروجينية، وهي رغم أن لها درجة مقاومة جيدة للقلويات إلا إنها تتأثر بالأحماض ، إضافة لذلك تتمتع هذه الخيوط بمزايا أخرى مثل القابلية للصباغة (بسبب وجود الزمر الأمينية) وامتصاص أكثر للرطوبة إذا ماقورنت بالألياف الصناعية الأخرى ، جدول (٢) .

استخدامات النايلون

تعد صناعة حبال الإطارات أهم استعمال لألياف النايلون ، وتليها صناعة الألبسة من النايلون القابل للمط وألياف

الاسم الشائع	تحديد الألياف للمواد المتشكلة(١)
أسيتات	خلات السليلوز ، ثلاثي أسيتات والتي لاتقبل عن ٩٢٪ من خلات السليلوز
الأكريليك	على الأقل يحتوي ٨٥٪ من وحدات الأكريلويتريل
الأراميد	بولي أميد والذي يكون على الأقل ٨٥٪ من الأمايد متصل مباشرة بحلقتين أروماتية « عطرية »
الأكريليك المطور	أقل من ٨٥٪ لكن على الأقل يحوي على ٣٥ ٪ من وحدات الأكريلويزيل .
النايلون	بولي أميد والذي يكون منه أقل من ٨٥٪ من الأميد متصل مباشرة بحلقتين عطريتين
الرايون	سيليوز متشكل مع أقل من ١٥٪ مواد كيمائية متحدة .
ساران	على الأقل ٨٠٪ من كلوريد الفينليدين
سباندكس	مرن وعلى الأقل ٨٥٪ جزء من البولي يورثان (الأسفنج الصناعي)
فينال	على الأقل ٥٠٪ من وحدات كحول الفينيل وعلى الأقل ٨٥٪ من مجموع فينيل الكحول + وحدات الاسيتال
فينون	على الأقل ٨٥٪ من وحدات كلوريد الفينيل
الأوليفين	على الأقل ٨٥٪ إيثيلين ، بروبلين أو وحدات من الأوليفينات الأخرى

(١) النسبة بالوزن .

● جدول (٢) الأسماء الشائعة لصناعة ألياف المنسوجات ومواصفاتها .

الجديد في العلوم والتقنية
الجديد في العلوم والتقنية
الجديد في العلوم والتقنية
الجديد في العلوم والتقنية
الجديد في العلوم والتقنية

الحياكة. وتستعمل غزول النسيج المطاطية في صناعة ملابس النساء الداخلية والجوارب والسراويل ذات الثنية الدائمة.

تستخدم شعيرات النايلون وتيلته، بشكل كبير في صناعة السجاد والمفروشات ومواد التنجيد، حيث تقوم ٧٥٪ من هذه الصناعة على النايلون، كذلك تستعمل ألياف النايلون في صنع العديد من الحاجيات الأخرى مثل أحزمة المقاعد والتريكو السادة والمنقّش ومختلف المفارش وأقمشة ملابس التزحلق على الجليد والمخمل ذي الوبر والأشرطة والبريم والأقمشة الشفافة وألبسة السباحة والقفازات.. إلخ.

اضافة إلى ذلك تسهم الصفات الجيدة للنايلون مثل المتانة العالية والمرونة ومقاومة الحت والكشط في جعله مناسباً لصناعة مظلات الهبوط من الطائرات والحبال المجدولة وحبال السفن بشكل عام وصناعة السيور الناقلة للحركة إلى غير ذلك من الاستخدامات.

الآثار البيئية للنايلون

لا تتسبب أغلب مواد البولي أميد في أية مشكلات سمية، لأنها خاملة حيوياً، ورغم ذلك فهناك احتمال ضعيف لوجود مضافات سامة، أو وجود أجزاء بأوزان جزيئية منخفضة قد تسبب تسمماً. ومن أمثلة ذلك اتضح أن مونمر الكابرولاكتام قد يكون ساماً.

يتحلل البولي أميد ببطء في ضوء الشمس ليطلق احماضاً عضوية، وألدهيدات مع بعض أكاسيد الكربون، كما أنه يتفكك ببطء بفعل البكتيريا والفطريات عند دفنه في التربه وبالتالي لا يشكل خطورة على المياه على المدى القصير.

يتم التخلص من نفايات النايلون بحرقها في محارق خاصة عند درجة حرارة ٨٠٠°م، ينتج عن ذلك نواتج غازية تشمل بشكل رئيس ثاني وأول أكسيد الكربون مع كميات قليلة من الأمونيا وسيانيد الهيدروجين، وعليه يجب التخلص من الغازين الأخيرين بالامتصاص لئلا يسببا تلوثاً للبيئة.

بكتيريا للتخلص من الكبريت في النفط

يمثل عنصر الكبريت مشكلة كبيرة في صناعة النفط بسبب وجوده كمادة غير مرغوب فيها يتحتم على العاملين في مجال النفط التخلص منه لضمان جودة الوقود (يرتفع الرقم الأوكتيني للوقود بانخفاض كمية الكبريت) .

وتتطلب عمليات التخلص من الكبريت في النفط خطوات عديدة وطويلة تدخل فيها محفزات عديدة الأمر الذي يكلف وقتاً طويلاً وأموالاً طائلة، إضافة لذلك فإن استخدام النفط دون إزالة الكبريت يساهم بقدر كبير في تلوث البيئة بسبب انطلاق أكسيد الكبريت عند حرق النفط أو غيره من الوقود الأحفوري في الهواء وسقوطه على الأرض على شكل أمطار حمضية.

وتعمل أغلب مصافي البترول على التخلص من الكبريت بطريقة الهدرجة والتكسير المحفز للنفط. وتتلخص هذه الطريقة في خلط غاز الهيدروجين مع النفط عند ضغط ودرجة حرارة مرتفعتين بوجود محفز معدني. ورغم أن هذه الطريقة تخلّص النفط من جزء كبير من مادة الكبريت إلا أنها لاتعمل بشكل جيد في الأجزاء الثقيلة من مكونات النفط.

ولمعالجة مشكلة إزالة الكبريت من النفط باستخدام طرق أخرى لجأ العالم ستيفن جونسون (Steven Johnson) المهندس الكيميائي بمؤسسة النظم الحيوية للطاقة الحيوية في تكساس بأمريكا إلى استخدام البكتيريا كطريقة جديدة بديلة.

وقد أشار جونسون عند مخاطبته اجتماع الجمعية الكيميائية الأمريكية المنعقد في مدينة واشنطن في منتصف يوليو ١٩٩٤م إلى أن بكتيريا رودوكوكس ايريثروبولس (*Rhodococcus erthropolis*) أظهرت كفاءة عالية في إزالة الكبريت من الخلائط الهيدروكربونية دون أن تؤثر على صفات الوقود نفسه. ويصف جونسون الكائنات الدقيقة ـ ومن ضمنها البكتيريا ـ بأنها محفزات جيدة بسبب أن تفاعلها متخصص ومتميز جداً فالبكتيريا التي نحن بصددها متخصصة فقط في تكسير الروابط بين الكبريت والمواد الهيدركربونية دون أن تؤثر على الروابط الهيدروكربونية الأخرى، وبالتالي فهي تعمل على نزع ذرات الكبريت من النفط محسنة من صفاته كوقود.

ويعمل التفاعل البكتيري المذكور على استبدال ذرات الكبريت الموجودة في صورة ثنائي بنزوثايومين (Dibenzothiophene) بذرات أكسجين. وبذلك يصبح الوقود من عند احتراقه خال من أكسيد الكبريت تماماً وبدلاً من ذلك ينتج غاز ثاني أكسيد الكربون والماء.

وفي هذ الصدد يشير جونسون إلى أن البكتيريا تستخدم ثلاثة إنزيمات تعمل على تحويل الكبريت الموجود في الوقود إلى مركب غير عضوي عبر خطوات أكسدة متعددة، ويصف جونسون عمل البكتيريا بأنه عبارة عن « تفاعل إنزيمي محفز »، ورغم أن البكتيريا لاتفرز أي إنزيم إلا أن الإنزيمات ـ كما يذكر جونسون ـ تبقى في البكتيريا التي يتمثل دورها كحامل للمحفز (Carrier of Catalyst) بالتحفيز مستخدمة جزء قليل من الوقود كطاقة لتكملة تفاعل نزع الكبريت من النفط.

ومما يجدر ذكره أن العلماء في معهد تقنية الغاز في ولاية الينوي بأمريكا اكتشفوا عام ١٩٨٩م نوع آخر من أنواع البكتيريا المستخدمة بواسطة جونسون أطلقوا عليه (IGTS8)، ومنذ ذلك الحين يعمل فريق البحث على تقييم كفاءة تلك البكتيريا في نزع الكبريت من النفط والاستفادة من الكبريت الناتج في صناعة كبريتات الأمونيوم الذي يمكن استخدامها كسماد.

ويشير جونسون إلى أن فريقاً من العلماء في مؤسسة النظم الحيوية للطاقة يعمل على إنشاء مصنع تجريبي لاستخلاص الكبريت من النفط بالطرق الإحيائيه (Bio - deSulfurization) وسوف يبدأ المصنع عمله إن شاء الله عام ١٩٩٥م، حيث ستبلغ طاقته الإنتاجية اليومية في البداية من برميل واحد إلى خمسة براميل خالية من الكبريت، وسوف ترتفع الإنتاجية مستقبلاً لتصل إلى حوالي ٤٠ ألف برميل في اليوم.

المصدر : Science News Vol. 146, 9 July 1994, P 134

الدهانات البتروكيميائية

د. محمد شفيق الكناني

الدهانات (الطلاءات) عبارة عن مزائج فيزيائية مكونة من مواد ترابط ، مذيبات ، أصباغ ، مضافات وغيرها من المواد الأخرى.

توجد الدهانات في صورة تركيبات سائلة أو مساحيق (بودرة) ، تجف عند استخدامها بطرق فيزيائية أو كيميائية لتكوين طبقات رقيقة متماسكة لها خواص وقائية وجمالية .

اكتشف الصينيون ، منذ حوالي ٢٠٠٠ عام قبل الميلاد ، الدهانات الشفافة (اللكر) باستخدام نُسغ حليبي (سائل من أوعية النباتات) من شجر اللكر كمادة ترابط.

كما عرفت الدهانات منذ حوالي ١٥٠٠ سنة قبل الميلاد عندما طور المصريون القدماء علم التلوين إذ كانت تتركب حينئذ من دهون حيوانات ، مواد معدنية ملونة ، كربون أسود.

ومنذ حوالي ١٠٠٠ سنة قبل الميلاد اكتشف المصريون الورنيش من الراتنجات الطبيعية وشمع النحل.

وفي القرن السادس عشر انتقلت صناعة الدهانات من الصين ومصر إلى أوربا وتطورت فيما بعد باستخدام الزيوت النباتية وراتنجات الأشجار كمواد ترابط ، وبقيت المنتجات النباتية أكثر المواد استخداماً كمواد خام لهذه الصناعة .

ومع بداية القرن التاسع عشر تطورت صناعة الدهانات بشكل واسع وسريع نظراً لاستخدام الكثير من المركبات البتروكيميائية الوسطية والنهائية كمواد ترابط تصل نسبتها إلى ٨٠٪ مثل نترات السيللوز ، الراتنجات الفينولية الصنعية ، راتنجات الألكيد وغيرها.

مكونات الدهانات

تختلف نسب المواد المكونة للدهانات من نوع لآخر طبقاً لعدة عوامل هي كما يلي:

نوعية الاستخدام (دهانات : أبنية ، سيارات ، بواخر ، وحدات صناعية وغيرها).

* طريقة الاستخدام (النفخ ، الفرشاة أو الرول).
* نوعية التصنيع (دهانات سائلة أو بودرة).
* طريقة التجفيف (بالهواء أو التقسية على البارد أو بوجود حرارة).
* الطبيعة الكيميائية لمادة الترابط (راتنجات الألكيد ، بولي يوريثان ... وغيرها).

ويمكن تصنيف مكونات الدهانات على النحو التالي :ـ

مواد الترابط

تعد مواد الترابط (الراتنجات) أكثر المواد المشكلة لطبقة الدهان الرقيقة ، وتتكون إما من مركبات ذات أوزان جزيئية مرتفعة (نترات السيللوز ، بوليمرات مشتركة من كلوريد الفينيل ... وغيرها) وإما من مركبات ذات أوزان جزيئية منخفضة (بولي يوريثانات ، راتنجات الإيبوكسي .. وغيرها) .

تلعب الراتنجات دوراً هاماً في تركيب الدهانات حيث أنها تُزيد من محتوى المواد الصلبة فيها وتحسن لمعانها وتزيد من قوة التصاق الطبقات الرقيقة ومن قساوة ومتانة الدهان ومقاومته للضوء والحرارة والبرودة .

تشتق أسماء الدهانات حسب نوع مادة الترابط المستخدمة فيها ، ويوضح الجدول (١) أهم أنواع الدهانات ومواد ترابطها ومجالات استخداماتها.

المذيبات

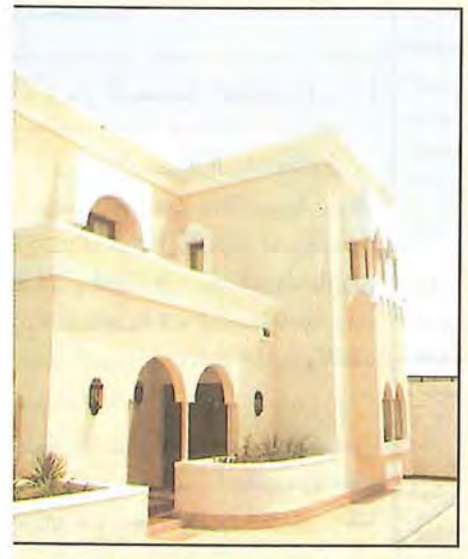
تعرف المذيبات بأنها الموائع المتطايرة التي تتبخر من الدهان أثناء تشكل الطبقة الرقيقة . وتستخدم المذيبات في جميع الدهانات السائلة حيث إنها تعمل على إذابة المواد الصلبة أو المواد ذات اللزوجة العالية ، كمواد الترابط (راتنجات) والمضافات ، دون أن تتفاعل معها كيميائياً . كما تتحكم المذيبات في درجة لزوجة الدهانات عند استخدامها .

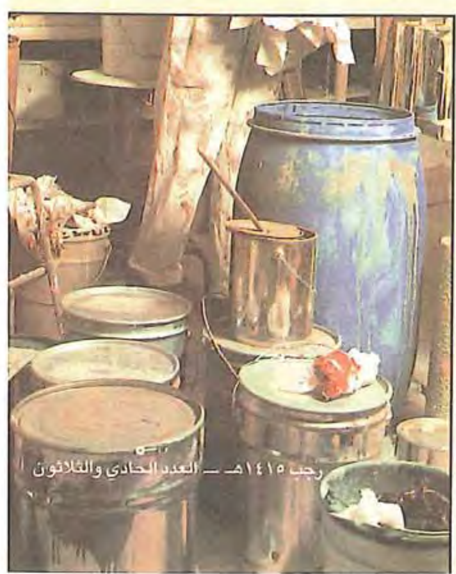
يعتمد اختيار المذيب على عدة عوامل من أهمها السُمْيَّة ، القُطْبِّية ، درجة التبخر قبل وبعد الاستخدام ، نقطة الغليان ، نقطة الوميض ، الطبيعة الكيميائية ، التكلفة.

ومن أهم المذيبات العضوية المستخدمة كيتونات ، ايثيرات الجليكول ، استرات الجليكول ، كحولات ، استرات ، مركبات هيدروكربونية اليفاتية وعطرية ، كلورو برافينات ، ونترو برافينات وتربنتينات .

الملدنات

الملدنات عبارة عن سوائل عضوية ذات قوام زيتي ومنخفضة درجة التطاير ، تعمل على خفض درجة حرارة تلين مادة الترابط ، تشكل الطبقة الرقيقة ، زيادة اللدونة ، تحَسُن انسياب الدهان . ويؤدي استخدام كمية زائدة من الملدنات في تركيب الدهان إلى تكون طبقات رقيقة لينة ويمكن أن تكون دبقة (Sticky) .





الدهانات	مواد الترابط	مجالات الاستخدام
سيللوزية	لكرات نترو السيللوز ، استرات سيللوز عضوية.	الخشب ، المعادن ، الورق المقوى ، السيلوفان ، الجلود.
مطاط مكلور	بولي آيزوبرين ، بولي بروبلين مكلور ، مطاط مكلور مع راتنجات الألكيد .	خزانات المياه ، السفن ، حمامات السباحة ، المعادن المغمورة بالمياه والآلات الزراعية.
فينيلية	- بولي أوليفينات ومشتقات البولي أوليفينات. - بولي هاليدات الفينيل وبوليمرات مشتركة منها. - فلورو بوليمر. - بولي استرات الفينيل . - بولي كحول الفينيل. - بولي ستايرين وبوليمرات مشتركة مع الستايرين .	دهانات أولية. الأثاث المعدني وتخطيط الشوارع. أوعية الطبخ (تيفال) والمواد المعرضة لدرجات حرارة مرتفعة. الورق والخشب المقوى وأنواع معينة من البلاستيك والجلود. الأسلاك وهياكل الأبنية المعدنية ، مواد سدّادة. الجدران والجسور الأسمنتية ، المعادن ، تخطيط الشوارع.
الأكريليك	راتنجات الأكريلات المتشابكة .	الأسقف والجدران ، وسائل النقل بأنواعها المختلفة.
الألكيد	راتنجات الألكيد وراتنجات الألكيد المعدّلة .	الحديد والصفائح المعدنية ، الأثاث المنزلي ، وسائل النقل ، الغسالات والبرادات والسيارات.
بوليسترات مشبعة	راتنجات البوليستر المتشابكة .	العلب المعدنية ، السيارات ، الطائرات ، الآلات الزراعية ، الأثاث المعدني.
بولي يوريثان	بولي آيزوسيانات ، بولي أولات (Polyols) ، بولي هيدروكسيل ، بوليستر .	الآلات ، الأثاث ، المعادن ، وسائل النقل بأنواعها المختلفة ، الأرضيات.
إيبوكسي	راتنجات البيسفينول A&F ، راتنجات الإيبوكسي ، استرات الغليسيديلات .	الجدران ، الأرضيات ، مواد التغليف ، العلب.
سيليكون	راتنجات السيليكون ، راتنجات عضوية سيليكونية .	الأفران ، المبادلات الحرارية ، أجهزة التكييف ، المحركات والمراجل.
راتنجات فينولية	الريزولات ، النوفولاك ، الراتنجات الفينولية المعدّلة ، راتنجات الألكيد ، بولي اليوريثان .	الصفائح المعدنية ، العلب ، الحاويات.
أسفلت	البيتومين .	حديد الجسور والأبراج ، الخرسانات الأسمنتية ، خزانات المياه ، الأنابيب الأسمنتية ، الأرضيات.
سيليكات	سيليكات الألكيل.	الحديد المستخدم في صناعة البواخر ، الخزانات ، المداخن ، الأنابيب ... وغيرها.

● جدول (١) أهم أنواع الدهانات ومواد ترابطها ومجالات إستخداماتها.

ومن أهم الملدنات المستخدمة في صناعة الدهانات استرات الأحماض المتعددة الوظيفة مثل الفثالات ثنائي أوكتيل .

● الأصباغ

تشتمل الأصباغ على مواد غير قابلة للإنحلال في الوسط المستخدم بل تتشتت فيه ، وتتكون الأصباغ إما من مركبات عضوية مثل مركب بثالوسينين ، أو لا عضوية مثل ثاني أكسيد التيتانيوم وأكاسيد الحديد والكروم والزنك ، الكادميوم ، البزموث ... الخ ، أو عضو معدنية مثل فثالوسيانين النحاس ، والانتراكينون والكويناكريدون والآيزواندوكينون ، البيرتلين).

تستخدم الاصباغ في : تكوين الدهان ، زيادة عدم شفافيته (التغطية) ، تحسين مقاومة الطبقات الرقيقة للتآكل . وتعتمد قوة التغطية وشدة لون الدهان على حجم حبيبات الصبغ المستخدم .

● المضافات

المضافات عبارة عن مواد إضافية تضاف لمكونات الدهانات بتراكيز منخفضة لتحسين خواصها التقنية وخواص الطبقات الرقيقة. ويمكن تصنيف المضافات إلى العوامل (Agents) التالية: -

* **عوامل مجففة** : وهي مواد تتحكم في عملية تجفيف الطبقة الرقيقة أو تقسية الدهان السائل بعد استخدامه ، وتعمل على تفكك البيروكسيدات والهيدروبيروكسيدات المتشكلة بتأثير أكسجين الهواء الجوي على مواد الترابط (راتنجات الألكيد) ، كما إنها تعمل على تشكل الجذور الحرة التي تساعد على سرعة بلمرة مادة الترابط .

ومن أهم المجففات الفعالة القابلة للانحلال في أغلب مواد الترابط الصوابين المعدنية لأحماض أحادية الكربوكسيل تحتوي على ٨ - ١١ ذرة كربون مثل نفتينات الكوبالت أو أكتوات الرصاص .

* **عوامل ضد التجلد** : وهي مواد أغلبها مانعة للتأكسد تمنع الدهانات الحاوية على مواد مجففة ، عند تماسها مع أكسجين الهواء الجوي ، من تشكل طبقة قشرية سطحية غير قابلة للذوبان . كما أنها تعمل على تجفيف طبقة الدهان الرقيقة بشكل منتظم وتمنع تجعدها . ومن أهم هذه المواد الاوكسيمات أو ألكيلات الفينول.

* **عوامل تقسية :** وهي مواد تعمل كمحفزّات في تفاعل الترابط المتقاطع (Cross - Linking) لأنظمة مواد الترابط كما أنها تعمل على تقسية الدهانات الزيتية في أقصر فترة زمنية عند أقل درجة حرارة حرارة .

ومثال ذلك يسرِّع حامض بارا ـ تولوين السلفونيك الترابط المتقاطع المحفّز بالبروتون لمجموعات مواد الترابط مثل : راتنجات البوليستر ـ الميلامين .

ومن أهم مواد التقسية : بولي الأمينات ، الفينولات ، أيزوسيانات ، بلاماءات ، الأحماض والبوليسترات ذات وظائف الكربوكسي ، بولي الفينولات ، راتنجات فينولية .... وغيرها .

* **عوامل تسوية :** وهي مواد تعمل على تشكل طبقات رقيقة منتظمة السُمْك ناعمةمن الدهانات ، وتعتمد نوعية عوامل التسوية المستخدمة على نوعية مادة الترابط ، ودرجة الحرارة .

ومن أهم عوامل التسوية حلقي الهكسانون أو ايثيرات الجليكول.

* **عوامل ترطيب ومانعة للطفو :** وهي مواد تحافظ على اللمعان والتغطية اللازمة ، كما أنها تساعد على تجانس درجة اللون .

ومن أهم هذه المواد المواد الفعّالة سطحياً، مثل صوابين الألمنيوم ، والسيليكا ، سلفونات كحولات دسمة ، نفتينات الزنك أو الكالسيوم .

* **عوامل مشتتة :** وتسمى أيضاً بعوامل ضد الترسيب وهي مواد تمنع ترسيب الأصباغ خاصة الأنواع ذات الكثافات العالية . ومن أمثلة هذه العوامل إيثيرات بولي أوكسي الإيثيلين لكحول الدوتسيل.

* **عوامل باسطة :** وهي مواد تضاف للدهانات بنسب معينة للحصول على طبقات رقيقة مستوية ذات ملمس ناعم ولمعان شديد.

تُحسن العوامل الباسطة الخصائص الميكانيكية للطبقة الرقيقة دون تغير في عدم شفافيتها (اللاشفافية) . وتتكون العوامل الباسطة إما من مواد طبعية مثل التالك ، الدياتوميت ، أو من مواد صنعية مثل السيليكا الحرارية (Pyrogenic Silica) ، الشموع البولي أوليفينية .

إضافة لذلك توجد أنواع أخرى من المضافات تعتمد في إضافتها على نوعية الدهان ومجال استخدامه ومنها : مواد حافظة (مركبات الزئبق العضوية ، الفينولات المكلورة ، مركبات القصدير العضوية) ، مواد مغلظة (ميثيل السيللوز ، إيثيل هيدروكسي بروبيل السيللوز ، بولي أكريلات) ، مواد مانعة للتآكل (رصاص أحمر ، كرومات الزنك ، فوسفات الزنك) ، مثبتات الضوء (اينليدات الأوكساليك ، مركبات هيدروكسي بنزوفينون) ، مانعات الرغوة (السيليكا ، استيرات المعادن ، بولي اليوريا).

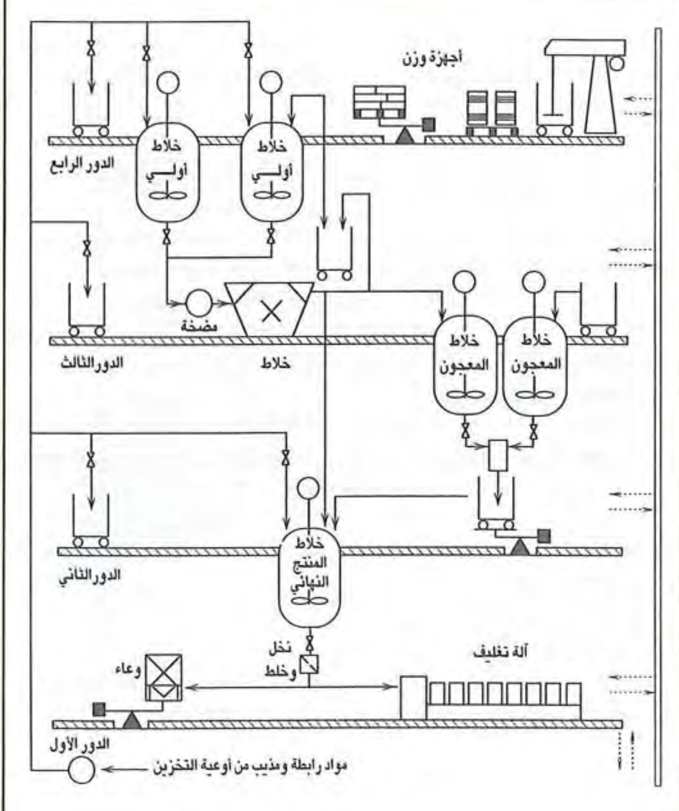
صناعة الدهانات

تتشابه جميع أنواع الدهانات في طرق التصنيع ، وتعتمد أساساً على نوعية وتركيبة المواد المستخدمة فيها والتقنية المناسبة .

وتنقسم الدهانات حسب صناعتها إلى نوعين هما :ـ

● السائلة

يتم إنتاج الدهانات السائلة بطريقتين هما الطريقة المتقطعة . وتستخدم في الوحدات الصناعية الصغيرة ويتم فيها إنتاج الدهانات على دفعات وبكميات محدودة . والطريقة المستمرة . وتستخدم في الوحدات الصناعية القياسية لإنتاج كميات كبيرة من الدهانات ، وتتم عملية التصنيع ، في هذه الطريقة ، في مبنى مكون من ثلاثة أو أربعة طوابق ، شكل (١) ،



● شكل (١) مخطط مبسط لصناعة الدهانات السائلة.

ويمكن إيجاز خطواتها في إجراء بعض الإختبارات على المواد الأولية الداخلة في تركيبة الدهان للتأكد من مطابقة خواصها الفيزيائية للمواصفات المطلوبة ، وزن المادة الخام وخلطها جيداً ، إضافة المذيبات والمحاليل المشكلة للطبقة الرقيقة ، عجن المزيج للحصول على التركيبة النهائية للدهان ، ترشيح المنتج النهائي ونقله للتعبئة والتغليف .

تأتي الدهانات السائلة على عدة أنواع حسب نوع المذيب المستخدم وذلك كما يلي:ـ

* **دهانات أساسها مذيب عضوي :** وتشتمل على الدهانات التي تزيد نسبة المذيب العضوي فيها إلى أكثر من ٢٠٪ ، ويمكن تقسيمها على أساس نسبة المذيب إلى ثلاثة أصناف هي :ـ

ـ دهانات تحتوى على أكثر من ٦٠٪ مذيب عضوي ومحتوى منخفض من المواد الصلبة : وهي عبارة عن محاليل من بوليمرات (مواد ترابط) مطاوعة للحرارة ذات أوزان جزيئية تتجاوز ٢٠,٠٠٠ ، ومنها استرات نترات السيللوز ، راتنجات الفينيل ، راتنجات الأكريليك .

ـ دهـانات تحتـوي على نسبـة تـتراوح من ٣٠٪ إلى ٦٠٪ مذيب عضوي : وتتكون مواد الترابط فيهـا من بـوليمـرات غير مطـاوعـة للحـــرارة وأوزانها الجزيئيـــة تتراوح من ٨٠٠٠ إلى ١٠,٠٠٠ ، تجف كيميائياً ، ومنها البـوليسترات ، راتنجـات الألكيـد ، استرات وراتنجـات الإيبـوكسي ، راتنجات فينـوليـة معدَّلة ، زيوت اليوريثان .... وغيرها .

ـ دهـانات تحتـوى على أقل من ٢٠٪ مذيب عضوي : وهي لا تعتمد على أنواع معينة من مـواد الترابط ، وتـوجـد إمـا كنظـام عبـوة واحدة أو عبوتين.

ومن أهم مـواد الترابـط المستخـدمـة في نظـام العبـوة الواحـدة راتنجـات الألكيـد ، راتنجـات البوليستر (بـوليسـترات مشبعـة بأوزان جـزيئيـة منخفضـــة تـولف مع راتنجات الميـلامين المؤثرة والآيزوسيـانات القالبيـة (Blocked Isocyanates) ، راتنجات بـولي اليـوريثـانـات المولفـة مع راتنجـات البـــوليستر والأكـــريليك والألكيـــد ، البـلاستيزولات مثل بـولي كلوريـد الفينيل المشتت في مـــواد ملـدنـــة . من أهم المواد الـرابطـة المستخـدمـــة في نظـام العبـوتين راتنجات البـوليستر (البوليسترات المشبعـة بأوزان جـزيئيـة منخفضـــة) مع بـــولي آيـزوسيـانـــات ، راتنجـات الإيبـوكسي مع الأمينات كعوامل تقسية .

٭ دهانات أساسها مذيب مائي (مائية): ويستخدم فيها الماء كمذيب أو كمادة مخففة بـدلاً من المذيبات العضـوية. وتـوجد فيهـا المواد الـرابطـة (جـزيئـات البـوليمـر) في صـورتين هما :

ـ مـذابة في الماء : وهى بـوليمرات ذات وزن جزيئي منخفض نسبياً (أقل من ١٠,٠٠٠) ، وتعـزى إذابة هـذه المواد في الماء إلى تشكُّل أملاح تحتـوي على مجموعـات كاتيـونية أو أنيـونيـة حيث تتشكل أمـلاح مـواد الترابط الانيـونيـة مثل الالكيدات والإيبـوكسيـدات واسترات الايبـوكسي بمعـادلة مجمـوعـات الكـربوكسيل فيهـا بمواد متطـايرة تتبخـر أثناء تشكل الطبقـة الرقيقة مثل الأمـونيا أو الأمينـات . من جـانـب آخـر تتشكل أمـلاح المواد الرابطة الكـاتيونية بتفاعـل مجموعات الأمينات للراتنجـات مع الأحماض العضوية مثل حـــامض الخل و الـــلاكتيـك . أو مع أحماض لاعضوية مثل حامض الفوسفور .

ـ مستحلبـة : وهـــي بوليمـرات ذات أوزان جـزيئيـة مـــرتفعـة مثـل الستـايـــرين ، البـوتـادايئين ، الأكـريـلات ، مـونـوميرات الفينيل ، بـوليمرات مشتركـة من اكريـلات وميثاكريلات توجد على شكل دقائق مشتتة في الماء

البودرة

تتميز دهـانات البودرة بأنها خـالية من المذيبـــات وتستخـدم على شكل مسحـــوق بلاستيكي مطاوع أو صلد للحرارة.

ومن أهم مـواد الترابـط المستخـدمـة في المسحـوق المطاوع للحـرارة بـولي إيثيلين ، بولي الأميـد ، بولي كلوريد الفينيل ، بـوليمر مشـترك من الإيثيلـين ـ كحـول الفينيـل وبوليستر مطاوع للحـرارة ، أما مواد الترابط المستخدمة في المسحـوق الصلد للحرارة فمن أهمهـا الإيبوكسي ، الإيبـوكسي ـ بوليســتر ، بوليســتر ـ بولـي يوريثـان ، أكريليك .

يتم استخدام دهانات البودرة بطريقتين هما البخ (الـــرش) الالكتروستـــاتيكي و الطبقة المتحركة .

تتم صنـاعـة الـدهـانـات البـودرة ، شكل(٢)، بـــوزن المادة الخام والأصبـــاغ والمضـافات والمحفـزات ومواد التقسيـة ، ثم خلطهـا ونقلهـا إلى جهـاز البثـق حيث يتم صهرها وتجانسهـا عند درجة حرارة من ٨٠ إلى ١٤٠م . ثم يُبرَّد المزيج المبثـوق إلى درجـة حرارة الغـرفة ويطحن للحصـول على دقائق ذات حجم معين ، وينخل وتجرى عليه بعض الإختبارات النوعية مثل اللـزوجة ، التسوية ، نقطة الوميض ، محتـوى المواد غير المتطايرة ، الكثافـة ، التسحيب (Sagging) وذلك للتأكـد من مواصفاته المطلوبة ثم يعبأ ويغلف .

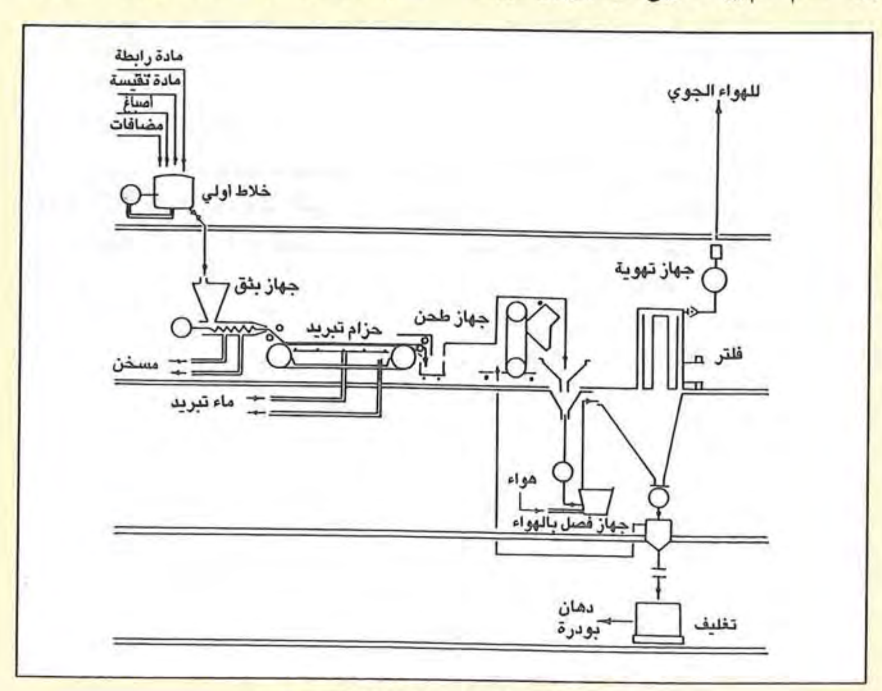
تستخـدم في هـذا النوع مـن الدهـانـات الملونات الـلاعضوية التى تتميز بـأنها ثابتة حرارياً عند درجة حرارة التقسية ولا تتفاعل مع مكونـات أخرى داخلـة في التركيبة، ثـابتة تجاه قـــوى البثق والطحن ، ومن أهم هـــذه الملونـات ثاني أكسيـد التيتانيـوم وأكاسيـد الحديد وأكاسيد الكروم.

آليـة تجفيـف الدهانات

تُقسم آليـة تجفيف (آلية تشكل الطبقـة الرقيقـة) الأنواع المختلفـة من الدهـانات إلى قسمين هما :ـ

التجفيف الفيزيائي

يتم التجفيف الفيـزيائي للـدهـانـات عن طـريق تبخـر المذيبـــات أو المواد السـائلـة الداخلة في تـركيبها أو المضافة إليهـا لتعديل لزوجتهـا دون حدوث أي تغير كيميـائي في البوليمر أو المواد المكونـة له . ومن أهم مواد الترابط المستخـدمـة في هـذه الأنـــواع من الدهـانات راتنجـات الفينيل ، استرات نترات السيللـوز ، راتنجـــات الأكـريليك المطاوعة



● شكل (٢) مخطط لصناعة الدهانات البودرة.

للحرارة، بولي اليوريثان، المشتقات المطاطية وراتنجات هيدروكربونية.

تخضع الدهانات السائلة ذات المذيب المائي بنوعية المذاب والمستحلب لآلية التجفيف الفيزيائي ويتم ذلك مع إضافة كميات قليلة جداً (أقل من ٥٪ وزناً) من مذيبات عضوية مثل الكحولات، إيثرات بوتيل الجليكول لزيادة سرعة التجفيف. كما تجف الدهانات السائلة المحتوية على أكثر من ٦٠٪ مذيب عضوي بهذه الآلية.

● التجفيف الكيميائي

يتم التجفيف الكيميائي للدهانات بتفاعل ترابط متقاطع (Cross-linking) عن طريق البلمرة السلسلية أو التكاثفية أو الاضافة المتعددة لمواد الترابط المكونة لها مؤدياً إلى تشكل طبقة رقيقة متشابكة. ويتم هذا التفاعل بثلاثة طرق هي :-

* **الأكسدة** : وتتم بتأثير الأكسجين وبخار الماء الموجودين في الهواء الجوي، حيث يتفاعل الأكسجين مع الزيوت المجففة والمركبات غير المشبعة منتجاً جذوراً حرة تساعد على عملية البلمرة، بينما يتفاعل بخار الماء مع المواد الرابطة الداخلة في تركيب الدهانات مسبباً بلمرة تكاثفية. ويؤدي كلا التفاعلين إلى تجفيف الدهان وتكوين طبقة رقيقة مترابطة على الأسطح المدهونة.

ومن مواد الترابط المستخدمة في التجفيف الكيميائي بالأكسدة راتنجات الألكيد والإيبوكسي والفينيل والأكريليك.

* **الحرارة** : وتستخدم لتجفيف وتقسية بعض أنواع الدهانات السائلة أو البودرة مثل دهانات الألكيد، البوليسترات المشبعة، بولي اليوريثانات، الميلامين - فورم الدهيد ... وغيرها.

وتتم عملية التجفيف عن طريق تفاعلات التكاثف أو الإضافة المتعددة لمواد الترابط عند درجات حرارة تتراوح من ٢٥ إلى ١٣٠°م.

* **الإشعاع** : وهي تقنية حديثة نسبياً يستخدم فيها للتجفيف إشعاع كهرومغناطيسي مثل الأشعة فوق البنفسجية أو إشعاع متأين مثل إلكترونات مسرَّعة لبدء تفاعل سلسلي لمجموعة مزائج من مركبات ذات وظائف متعددة مثل المركبات المحتوية على مجموعات كربوكسيلية أو كحولية ... وغيرها مؤدياً إلى تشكل طبقة بوليميرية مترابطة.

ومن أهم مواد الترابط المستخدمة في التجفيف الاشعاعي مزائج بوليستر - ستايرين، مزائج الثيول - ثين، راتنجات الإيبوكسي ... وغيرها.

الآثار الصحية والبيئية

تحتوي الدهانات على مواد كيميائية قد تسبب أضراراً بالغة للإنسان والبيئة، ومن هذه المواد المذيبات العضوية، المواد الرابطة الفعَّالة، الأصباغ المحتوية على معادن ثقيلة وبعض أنواع المضافات.

وينتج عن تعرض الإنسان لأبخرة المذيبات العضوية مثل الهيدروكربونات الأليفاتية والعطرية، الاسترات، الكيتونات، الكحولات، إيثرات الجليكولات الناتجة عن استخدام الدهانات، سواء بطريقة البخ أو بواسطة الفرشاة أو الرول، بعض الأعراض مثل إثارة الأغشية المخاطية والقنوات التنفسية والعين، غثيان، قيء ودوار. كما أن التعرض المزمن لهذه الأبخرة يؤثر على الجملة العصبية المركزية وعلى معظم أجزاء الجسم.

وتظهر مثل هذه الأعراض أيضاً عند استنشاق الأبخرة وغبار المخلفات الناتجة عن حرق الدهانات القديمة وإزالتها. كما أن الغبار الناتج عن العوامل المستخدمة ضد الصدأ يحتوي غالباً على معادن ثقيلة سامة.

علاوة على ذلك قد تسبب ملامسة الدهان بصورة متكررة ضرراً بالجلد خاصة اليدين. ومن المواد التي تسبب حساسية للجلد المونوميرات، الممددات الفعَّالة مثل الأكريلات والإيبوكسيدات، المضافات مثل بلاماءات الأحماض والبيروكسيدات، الأمينات والكوبالت والزركونيوم في المجففات.

تؤثر الدهانات أيضاً على العاملين في الوحدات الصناعية التي تستخدم طرق البخ، فبالإضافة لتعرضهم لأبخرة المذيبات العضوية وحدوث الأعراض السابقة فإنهم يستنشقون مكونات الدهانات في صورة أيروزولات تتغلغل في الرئتين مسببة حساسية في الصدر، تآكلاً في القنوات التنفسية وربو حاد.

ويمكن تجنب حدوث مثل هذه المخاطر أو الإقلال منها قدر المستطاع بارتداء القناع الواقي والقفازات الواقية وأن يكون العمل في مكان جيد التهوية.

ولا يقتصر تأثير الدهانات على صحة الإنسان فقط بل يمتد إلى البيئة المحيطة به، فمثلاً تعد المذيبات العضوية مصدراً لتلوث الهواء الجوي عند تفككها تدريجياً إلى عناصرها الأولية أو مشاركتها في بعض التفاعلات الكيميائية التي تتم تحت تأثير ضوء الشمس وبعض المواد الأخرى الموجودة بكميات قليلة جداً في الهواء. ومثال ذلك يحدث تفكك كيموضوئي لبعض المذيبات العضوية في وجود أكاسيد النيتروجين مؤدياً إلى تكون مواد وسطية (مواد مؤكسدة ضوئياً (Photo-Oxidants))، وتشكل هذه المواد خطورة على النبات والإنسان حتى ولو كانت بتراكيز منخفضة.

ويمكن الحد من إنطلاق مكونات المذيبات العضوية بطرق مختلفة منها: استخدام دهانات خالية من المذيبات العضوية أو تحتوي على نسبة منخفضة منها، زيادة استعمال الدهانات البودرة والدهانات ذات المذيب المائي، معالجة الهواء الملوث (Waste Air) في مكان العمل كإجراء وقائي.

وتسهم المخلفات المائية الناتجة عن صناعة الدهانات في تلوث البيئة، ويرجع ذلك إلى غسل المعدات والأوعية وخزانات التخزين، والمياه الناتجة عن عمليات الترشيح، والمياه الدوَّارة الخارجة من غرفة البخ وغيرها. ويجب معالجة مخلفات هذه المياه قبل تصريفها في فتحات الصرف الصحي من خلال عمليات الترشيح والتعادل (Neutralization) والتلبيد (Flocculation) كما يجب تنقية مخلفات المياه المحتوية على مواد سامة ذائبة فيها مثل مركبات المعادن الثقيلة بعمليات الترسيب، الترشيح، الادمصاص أوالتقطير. إضافة لذلك هناك المخلفات الناتجة عن استعمال الدهانات وأوعية الدهانات الفارغة التي يمكن التخلص منها بحرقها عند درجات حرارة عالية في أفران خاصة مجهزة بأبراج إمتصاص.

المنظفات الصناعية

أ . سامي عبد الله الفنتوخ
أ . محمد عتيق الدوسري

يطلق لفظ منظف على المركبات الكيميائية المحتوية على سلسلة من ذرات الكربون يكون أحد طرفيها قطبياً (Polar) جاذب للماء (Hydrophilic) ـ بسبب قطبية الماء أيضا ـ بينما يكون الطرف الآخر غير قطبي(Non - Polar) وبذلك فإنه لا يجـذب المـاء . (Hydrophobic)

تعود خاصية التنظيف إلى قدرة الجزء الذي لاينجذب للماء على الالتصاق بدقائق الدهون والأوساخ الأخرى عند إجراء عملية الغسيل بالماء والمنظف ، في حين يلتصق الجزء الجاذب بجزيئات الماء ، وتتم عملية التنظيف بإزالة الدقائق الغريبة بواسطة الماء والمنظف .

يعد الصابون من أقدم المواد المستخدمة في التنظيف ، وقد بدأ تحضيره قبل أن تتم معرفة تركيبه الكيميائي بزمن طويل ، ثم تطورت صناعته بعد اكتشاف التركيب الكيميائي للزيوت والدهون .

وقد تم التوصل إلى معرفة أنه عند معالجة الجليسريدات النباتية (الزيوت النباتية مثل زيت بذور القطن ، جوز الهند ، زيت النخيل) ، أو الحيوانية (الشحم) بالمحاليل القاعدية مثل هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) أو هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) فإنها تتحول إلى أملاح الأحماض الدسمة المطابقة مثل أملاح الصوديوم أو البوتاسيوم مطلقة الجلسرين . وتسمى هذه العملية بالتصبن (Saponification) ، كما تسمى المركبات الناتجة بعد إزالة معظم الماء من خليط التفاعل بالصابون (Soap) .

آليــة التنظيــف

تتمثل آلية (حركية) التنظيف في أن أملاح الأحماض (كربوكسيلات الصوديوم مثلا) تحتوى على سلسلة هيدروكربونية طويلة نسبياً مثلا ($R= C_{17}H_{35}$) لها ذيل كربوكسيلي شديد القطبية (أيونى الارتباط) تتمثل بزمرة كربوكسيل تحمل شحنة سالبة تعادلها أيونات الصوديوم الموجبة الشحنة ، بينما يكون الطرف الآخر عبارة عن ذيل لاقطبي للسلسلة الهيدروكربونية .

عند مزج الماء بالصابون فإنه لايذوب على شكل أيونات منفصلة بل على شكل أيونات في المحلول كمادة شبه رغوية تسمى فقاعات (Micelles) متراصة يكون الطرف السالب الشحنة فيها بارزاً لسطح الماء وذائباً فيه بسبب قطبية الماء (المتشابهات تذيب المتشابهات) أما السلسلة الهيدروكربونية فبسبب أنها دفوعة للماء فإنها تتجه إلى الداخل ، شكل (١) .

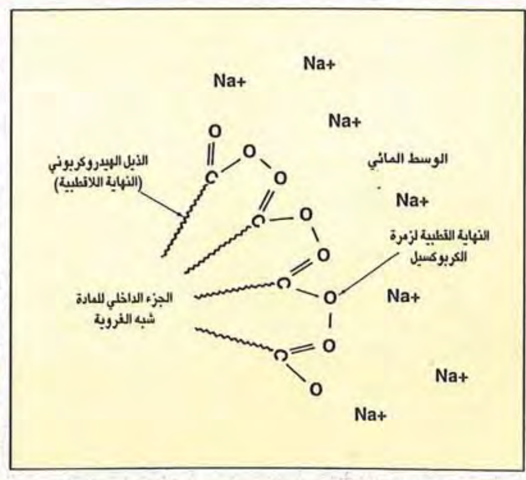
ويعزى الفعل التنظيفي جزئياً إلى أن المنظف يخفض التوتر السطحي للمحلول فيسهل اختراق الألياف المراد تنظيفها .

عند وجود مادة زيتية في الماء فإن المنظف يشكل مستحلبا مع الزيت بحيث تتجه الذيول الهيدروكربونية اللاقطبية إلى قطيرات الزيت لتذوب فيها بينما تتجه النهاية القطبية إلى الماء عازلة تلك القطيرات بعضها عن بعض لتسهل إزالتها ومفسحة المجال لبقية أجزاء المنظف غير المرتبطة بالمادة الدهنية بالارتباط مع بقية المواد الدهنية الموجودة في الألياف المراد تنظيفها ، شكل (٢) .

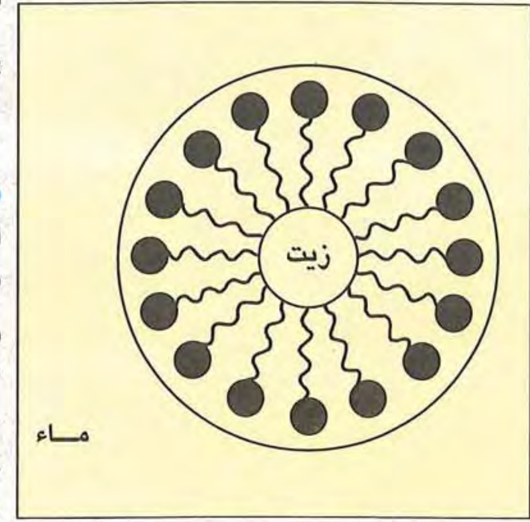
وتعرف القدرة التنظيفية لمادة ما بأنها القدرة على استئصال الأوساخ من السطح

$$\begin{array}{l} CH_2OCR \\ | \\ CHOCR' \\ | \\ CH_2OCR'' \end{array} + 3NaOH \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + \overset{O}{\overset{\|}{C}}RO\overset{-}{N}\overset{+}{a} + \overset{O}{\overset{\|}{C}}R'O\overset{-}{N}\overset{+}{a} + \overset{O}{\overset{\|}{C}}R''O\overset{-}{N}\overset{+}{a}$$

زيت أو دهن — جلسرين — كربوكسيلات الصوديوم (صابون)



● شكل (١) طريقة توزيع جزيئات المنظف في الماء .



● شكل (٢) آلية التنظيف بالصابون .

المراد تنظيفه عن طريق تشتيت وإذابة الأوساخ في سائل الغسيل حتى تترك تلك الأوساخ السطح ولا تعود إلى الترسب عليه مرة ثانية .

صناعة المنظفات

مع تطور الصناعات البتروكيميائية بعد الحرب العالمية الثانية أمكن إنتاج أنواع جديدة من المنظفات كبديل للصابون - والذي يعتمد على الشحوم الحيوانية والزيوت النباتية — تعتمد على استخدام المشتقات البتروكيميائية كمواد خام في عملية التصنيع ، و يعرف هذا النوع من المنظفات بالمنظفات التركيبية أو المنظفات الصناعية . (Synthetic Detergents) . ويعد هذا النوع من أهم أنواع المنظفات حالياً سواء فيما يتعلق بحجم الإنتاج أو تعدد مجالات الاستخدام . وعلاوة على النوعين السابقين (الصابون والمنظفات الصناعية) اللذين يتشابهان في تركيبهما الكيميائي وطريقة التنظيف ، أمكن إنتاج أنواع أخرى من المنظفات تختلف كيميائياً عن سابقتها ويقتصر استخدامها على مجالات معينة ، ومن هذه المنظفات مايلي : -

● ماء جافيل ($NaOCl$ أو $Ca\ OCl_2$)

وهو عامل مبيض (Bleaching) يعمل الأكسجين المنطلق نتيجة تفككه على تبييض الملابس وإزالة البقع الملونة .

$$Ca\ OCl_2 \longrightarrow CaCl_2 + \frac{1}{2}\ O_2$$

$$Na\ OCl \longrightarrow NaCl + \frac{1}{2}\ O_2$$

● بيركلورو إيثيلين (CCl_3 ـ CC_3)

الذي يستخدم في التنظيف الجاف . (Dry Cleaning)

وترجع زيادة أهمية المنظفات الصناعية مقارنة بالصابون إلى عدة أسباب منها : -

* قابلية ذوبان أملاح الكالسيوم والمغنيسيوم لهذه المنظفات في الماء إلى حد كبير بمعنى احتفاظها بفاعليتها في الماء العسر بخلاف الصابون .

* شدة الفاعلية .

* إمكانية إنتاج أنواع متعددة منها ذات خواص مختلفة بحيث يمكن استخدامها لإنتاج أنواع متعددة من مساحيق الغسيل ، المنظفات السائلة والشامبو .

إستخدامات المنظفات

تصنع المنظفات الصناعية إما على شكل مساحيق حبيبية (بودرة) أو على شكل سوائل حسب طبيعة الاستعمال والاستخدام إذ تعتمد هذه المنظفات أساساً على مادة خافضة للتوتر السطحي (Surfactants Materials) وتنقسم حسب الاستعمال إلى ما يلي : -

١ - الأغراض المنزلية

تنقسم المنظفات المستخدمة للأغراض المنزلية إلى مايلي : -

(أ) مساحيق الغسل : وتستخدم في تنظيف الملابس القطنية وغسل الأواني بالغسالات الآلية .

(ب) السوائل : وتستخدم في الغسيل اليدوى للأواني ، وغسيل المنسوجات الصوفية ، وتنظيف السيارات والأرضيات ، إضافة إلى إنتاج الشامبو (مستحضرات التجميل) .

٢ - الأغراض الصناعية

تعد هذه الأنواع متخصصة جداً ، وقد تكون على هيئة مسحوق (بودرة) أو سائل تستعمل في الأغراض التالية :-

(أ) معالجة السطوح : وذلك للأغراض التالية : -

- إزالة الدهون من أسطح المعادن قبل الطلاء الكهربائي أو الدهان .
- إزالة الدهون من الأقمشة وخاصة الصوفية منها .
- تنظيف خطوط الإنتاج أو زجاجات تعبئة المشروبات الغازية .
- تركيز الخامات في عمليات التعدين .
- زيادة كفاءة التبادل الحراري في أبراج التبريد .

(ب) مواد شد سطحي : وذلك كمواد أولية في الدهانات (الأصباغ) التركيبية لبعض المنتجات ومنها مايلي : -

- صناعة بعض الزيوت الثقيلة (زيت الفرامل مثلاً) .
- إضافات أساس في الأصباغ .
- صناعة اللدائن .
- معلقات (Suspensions) في عملية الطلاء الكهربائي .
- صناعة الأدوية .

المواد الفعالة للمنظفات

تشمل المواد الأولية الفعالة للمنظفات الصناعية (Active Components of Detergents) عشرات بل مئات من المواد العضوية وغير العضوية تختلف نسبها في المنظف

حســب أغــراض وظـروف استخــدام ذلك المنظــف .

ويمكن تقسيم المنظفـات إلى عـدة أنـواع اعتماداً على المواد الأولية الفعالـة التى تدخل في تحضيرهـا وطريقـة التحضير وخـواص المواد الطبيعيــة والكيميـائيــة وكفــاءتها التنظيفيـة .

وتنقسم المــواد الفعالة حسب نــوع مـا تحمله مـن جــزيئات جـاذبـة للماء (Hydrophilic) فهي إما : ـ

- مجمـوعــات سـالبــة (Anionic) مثل مجموعة الـ (SO_3) و (OSO_3) .
- مجمـوعـات مــوجبـة (Cationic) مثل مجموعة الـ ($C_5H_5N^+$) و (NCH_3^+) .
- مجمـوعات متعـادلـة (Nonionic) مثل مجموعة الـ ($OCH_2CH_2)_n$.
- مجموعات أمفوترية (Amphoteric) .

تعـد المــواد الفعـالـة المحتــويـة على مجموعـة سالبـة (Anionic) من أهم المواد المستخـدمـة في صنـاعـة المنظفـات وعليـه سيقتصر الحــديث على توضيــح مجال استخدام تلك المواد وطرق إنتاجها .

منظفات سلفونات الكيل البنزيـن

تعـد منظفات سلفـونات ألكيل البنـزين (Alkylbenzene Sulphonate Detergents) من أهم أصنـاف المنظفــات الصنــاعيـة في الـوقت الحاضر ، وهي تستخـدم على شكل ملح الصــوديوم ، ويعـد البنـزين (C_6H_6) المادة الخام الرئيســة في صناعـة هذا النـوع من المنظفـات حيث يستخـــدم كمادة أوليـة للتفاعل مع المجموعـة الألكيلية التي تحتوي من ١١ ـ ١٤ ذرة كربـون يحصل عليها من قطعــة الكيروسين (Kerosine Cut) بعــد معـالجتهـا بغاز الكلـور في وجـود الضـوء ليُنتج كلوريد الألكيل ، يلى ذلك عملية الألكلة بـاستخـدام تفاعـل فريـدل ـــ كـرافتس في وجود مادة محفّزة من كلوريد الألومنيوم .

وتـرجع أهميـة مواد سلفـونـات ألكيل البنزين في إنتاج المنظفـات الصناعية إلى عدة أسباب من أهمها : ـ

ـ سهولة استخدامهــا ، خاصــة فـي إنتاج مساحيق الغسيل .

ـ سهـولـة تحللهـا حيويـاً بعد الإستخـدام ، وبالتالي لا تؤثر على البيئة .

ـ عدم تأثرها بالماء العسر (Hard Water) ، وهـذا يعني احتفاظهـا بمفعولها في وجـود أيونات الكـالسيوم والمغنيسيوم ، وذلك لأن سلفــونـات ألكيـل بنـزيـن الكـالسيـــوم والمغنيسيوم تذوب في الماء .

ونظراً لارتفـاع تكلفة الطريقـة المذكورة للحصول على سلفـونات ألكيل البنـزين فقد اتجه العلماء لإنتـاجـه باستخـدام ربـاعي البروبلين النـاتج من عملية بلمـرة البروبلين عــوضـــاً عن الألكيل النـــاتج من قطعـــة الكيروسين .

تجدر الإشارة إلى أن منظفات سلفـونات ألكيــل البنزيـــن شديــدة الفعـــاليـة في التنظيف ، وعليـه يمكن استخدام جـزء قليل منهــا في مخلــوط المنظـف المتـــداول في الأسـواق بعد إضـافة مـواد أخرى كما هـو مبين في الجدول (١) .

المادة	الوظيفة	النسبة المئوية
المادة الفعالة : (سلفونات ألكيل البنزين مع إيثانول أمينات)	إزالة الأوساخ	٢٠ ـ ٣٥
ثلاثي فوسفات الصوديوم	تقوية مفعول المادة الفعالة	٣٠ ـ ٥٠
كاربوكسي ميثيل سيليلوز	منع إعادة ترسب الأوساخ	٠,٥ ـ ١,٣
سيليكات الصوديوم	ضد الصـدأ مع تقويـة مفعول المنظف	٤ ـ ٨
صودا الغسيل	مالىء مع بعض ميزات تقوية	١٠ ـ ١٥
سلفات الصوديوم	مالىء	٥ ـ ١٠
أنزيمات	إزالة الأوساخ البروتينية	٠,٥ ـ ٠,٨
مسطعات لون	تسطع لون الأقمشة	حوالي ٠,١
عطور	إعطاء رائحة مرغوبة	حوالي ٠,١
الماء	مالىء ورابط	٢ ـ ١٠

جدول (١) تركيب نموذجي لمسحوق تنظيف للاستعمال المنزلي .

تختلف النسب المئوية للمـواد الفعالة في المنظفات الصناعيـة حسب نوع الاستخدام والشكل النهـــائي للمنظف ، فمثلاً تتراوح هـذه النسبـة بــين ٢٥ إلى ٣٥٪ في حـالـة الاستعمـالات الخفيفـة (Light duty) مثـل غسيل الصحون ، أمـا في حالة الإستعمالات الصعبة (Heavy duty) في المنزل فـإن هذه النسبة تتراوح مابين ٨ ـــ ٢٢٪ للمساحيـق و ١٠ ـ ٣٠٪ للسوائل المضـاف إليها عوامل مساعــدة و ٣٠ ـ ٥٠٪ للسوائــل بــدون عوامـل مساعـدة .

يوضـــح الجـــدول (٢) توزيـــع الاستخـدامـات النهـائيـة لمواد المنظفات الصناعية حسب نوعية المنتجات المستخدمة في أغراض التنظيف .

المنظفات الصناعية والبيئة

تنقسم المنظفـات الصنـاعيـة من حيث تأثيرها البيئي إلى نوعين هما : ـ

المنظفات اليسرة

المنظفات اليسرة (Soft Detergents) هي منظفات غير ثابتة كيميـائياً يسهل أكسدتها والتخلص منهـا حيـويـاً بعد مـدة وجيـزة

مواد المنظفات الصناعية (*)	مساحيق للاستخدامات الصعبة	سوائل للاستخدامات الصعبة	سوائل للاستخدامات الصعبة	المنظفات المنزليــة والشخصية	الاستخدامات الصناعية والتجارية	المجموع
سلفونات ألكيل البنزين	٤٠	١٤	١٨	٥	٢٣	١٠٠
سلفات كحول الإيثر	٣٠	٦	٤٥	١٢	٧	١٠٠
كحولات الإيثوكسيلات	٢٢	٣٦	–	١٣	٢٩	١٠٠
إيثوكسيلات الألكيل فينول	٨	٧	–	٥	٨٠	١٠٠
سلفات الكحول	٣٠	–	١٣	٤٤	١٣	١٠٠
الألكانول أميد الدسمة	–	–	٣٥	٣٥	٣٠	١٠٠
أوكسيدات الأمينات الدسمة	–	–	٨٠	١٥	٥	١٠٠

(*) ترتيب المواد حسب حجم الإنتاج .

● جدول (٢) توزيع الاستخدامات النهائية لمواد المنظفات الصناعية حسب نوعية المنتجات المستخدمة في أغراض التنظيف .

بوساطة الكائنات الدقيقة لتتحول إلى مواد بسيطة ليس لها أثر على المياه أو التربة . ومن أمثلة تلك المنظفات سيليكات الألكيل وسلفونات ألكيل الصوديوم ، وفي كليهما تــرتبط مجموعــة الفينيل بــذرة الكربون ٢ في سلسلة هيدروكربونية طويلة غير متفرعة .

● المنظفات العسرة

المنظفــات العسرة (Hard Detergents) هي منظفات غير قابلة للتحلل والتفكك في الظروف العادية حيث أن الكائنات الدقيقة لا تستطيع أن تحللها إلى مــواد بسيطة . ولذلك فهي ذات أثر ضار بالبيئة مهما تكن نسبة تخفيفها بمياه النهر أو البحيرة . ومن أمثلة تلك المنظفات منظفات ملح الصوديوم لسلفونات دوتسيل البنـزين التى تـرتبط مجموعـة الفينيل فيهـا بسلسلـة طـويلـة متفرعة .

● آثار بيئية أخرى للمنظفات

إضافـة لما تم ذكـره ، ينتج عن إلقـاء المنظفات تكوين رغـوة سميكة تغطي سطح المـيــاه فتتسبب في نقص كميــة الأكسجين الـذائب في الماء ممـا يـؤدي إلى قتل كثير من الكائنات الحية خاصة الأسماك .

كما تحتــوى كـل المنظفــات اليسرة والعسرة على مادة الفوسفــات المضــافـة لـزيـادة قــدرة المنظــف الصناعــي على التنظيف ، وتعـد مـركبـات الفـوسفـور من المركبـات الضــارة بالبيئة من حيث أثـرها السلبـي على الكائنات الموجــودة في الميــاه (الأنهار والبحـار) . وقـد نجم عن الإسراف الشديد في استخدام المنظفـات الصناعية أن مـايقـرب من ٧٠٪ من مركبـات الفسفـور الموجــودة في ميــاه أغلــب البحــيرات والأنهـار في الولايات المتحــدة كان بسـبب استخــدام المنظفات . وبـذلك يتضح ضرر المنظفات الصناعية على البيئة المائية .

ولا يمكن إغفـــال الـدور الــذي تلعبـه المكونـات الأخرى للمنظفـات أو نواتج تحلل المواد المكونـة لـلأوسـاخ بعـد أن تتفكك أو تعلق بماء المنظفـات من آثار بيئيـة ضارة . فمثلاً تـؤثر أملاح الصـوديوم والكـالسيوم على التربـة وميـاه الــري فتـؤدي إلى تملح التربة وتغدقها .

ولـدرء المخـاطر النـاتجة عن المنظفات يجب معالجة الميـاه المستخدمـة في التنظيف معـالجة تأخـذ في الاعتبـار إزالـة أغلب تلك المكــونـــات في ميــاه الصرف الصحي قبل استخدامها للأغراض المختلفة .

عالم في سطور
المــروزي

● الاسم : أحمد بن عبد الله حبش المروزي

● مسقط رأسه : بغـداد

● حياتـــه : لايعـرف تاريخ ميـلاده ولكنه توفي سنة ٢٥٠ هـ ـ ٨٨٤م .

● ألقابـه : الحاسب والحكيم .

● عصره : عــاصر كـلاً من الخليفــة المأمـون والمعتصم ، وقــرَّبـه الخليفـة المأمون وأحاطه بالعناية والرعاية .

● إنجازاته : اتسمت انجازاتـه في علم الفلك وآلات الرصد بالأصالة والدقة .

* أول من عمل جــدول للظل وظل تمام الزاويــة .

* من العلماء المتميــــزيـن الـــذين استطـاعـوا بمجهـوداتهم الفـريـدة أن يحلـوا كثيراً من المســائل الفلكيـة التي جهلها علماء الحضارات السابقة.

* نال مؤلفه « الـزيج الممتحن » ـ الذي اعتمـد عليـه أبـو الـريحان البيروني في تأليفـه لكتـــاب (الآثـار البــاقيـة عن القـرون الخالية) ـــ شهرة عظيمـة بين معاصريه .

● مؤلفاتــه :ـ

١ ـ زيج السند هند .
٢ ـ الزيج الممتحن .
٣ ـ الزيج الصغير المعروف بالشاه .
٤ ـ الزيج الدمشقي .
٥ ـ الزيج المأمون .
٦ ـ كتاب حسن العمل بالإسطرلاب .
٧ ـ كتاب الأبعاد والأجرام .
٨ ـ كتاب الرخائم والمقاييس .
٩ ـ كتــاب الدوائـــر الثـلاث المماسـة وكيفية الأوصال .
١٠ ـ كتـاب عمـل السطـوح المبسوطـة والقائمة والمائلة والمنحرفة .
١١ ـ كتاب عمل الإسطرلاب .

أسمدة نيتروجينية من البتروكيميائيات

د . وعد زهير الكيالي



الأسمدة عبارة عن مواد تضاف إلى التربة أو النبات بغرض زيادة خصوبة التربة وتعويض مايستهلكه النبات من عناصر غذائية ضرورية لنموه وتحسين إنتاجه كماً وكيفاً ، أو تحسين الخواص الفيزيائية أو الكيميائية للتربة . وقد تكون الأسمدة مواد طبيعية أو صناعية أو منتجات مستخلصة كنواتج ثانوية من تصنيع منتجات كيميائية وبتروكيميائية .

تصنف الأسمدة حسب تركيبها الكيميائي إلى مايلي :-

* **أسمدة معدنية :** تحتوي على مركبات لاعضوية أو مركبات عضوية صناعية .
* **أسمدة عضوية :** تنتج من مخلفات الحيوان ونواتج تفكك النبات أو نواتج عمليات معالجة النفايات .
* **محسنات صناعية للتربة :** عبارة عن منتجات وظيفتها تحسين الخواص الفيزيائية للتربة بتحسين بنية التربة لزيادة نفاذيتها للماء والهواء .

وتصنف الأسمدة كذلك وفق محتواها من العناصر المغذية كما يلي : -

* **أسمدة أحادية :** وتحتوي بشكل عام عنصراً مغذياً رئيساً واحداً فقط ومنها الأسمدة النيتروجينية والفوسفاتية والبوتاسية .
* **أسمدة مركبة :** وتحتوي على عدة عناصر مغذية رئيسة ، ومنها الأسمدة النيتروجينية الفوسفاتية ، النيتروجينية الفوسفاتية البوتاسية ، الفوسفاتية البوتاسية وغيرها .
* **أسمدة عناصر صغرى :** وتحتوي على عناصر مغذية ضرورية لكن بكميات قليلة نسبياً ، وقد تكون مثل هذه الأنواع من الأسمدة إما صلبة أو سائلة .

تطور صناعة الأسمدة

اعتمد تطور صناعة الأسمدة خلال العصور الحديثة على ازدياد حاجة الإنسان للغذاء والكساء . فمع ازدياد سكان المعمورة اتجهت الأنظار إلى زيادة الغلة الزراعية سواء كان برفع كفاءة الأراضي أو تحسين سلالات النبات . وقد أدى ذلك إلى تطور العلوم الزراعية خاصة فيما يتعلق بزيادة خصوبة الأرض .

وقد تمثل ذلك التطور في اكتشاف أهمية العناصر الغذائية المعدنية للنبات . وقد كان الاهتمام منصباً في البداية على العناصر الكبرى (خاصة عناصر النيتروجين والفسفور والبوتاس) . وعليه ليس غريباً أن تبدأ صناعة الأسمدة بالعناصر الثلاثة المذكورة .

ومع بداية القرن التاسع عشر بدأ تصنيع الأسمدة النيتروجية والفسفورية والبوتاسية على شكل أسمدة بسيطة مثل كبريتات الأمونيوم ، نترات الصوديوم ، نترات الكالسيوم ، اليوريا ، فوسفات الكالسيوم الأحادية والثنائية والثلاثية ، والبوتاس ، وبعد ذلك أخذت صناعة الأسمدة في التطور مع ازدياد أهمية إضافة أكثر من عنصر غذائي واحد للتربة في آن واحد لتعويض النقص في تلك العناصر ، فبدأت بذلك صناعة الأسمدة الثنائية المركبة ، مثل فوسفات الأمونيوم الأحادية والثنائية ، والأسمدة الثلاثية المركبة مثل فوسفات الأمونيوم البوتاسية .

وفي بداية الأربعينيات من هذا القرن اتضحت أهمية العناصر الصغرى للنبات بشكل واضح ، وبذلك اتجهت صناعة الأسمدة إلى تصنيع أسمدة يدخل في تركيبها العناصر الصغرى مثل الحديد ، المغنيسيوم ، النحاس الموليبدونم ، الزنك وغيرها من العناصر النزرة .

ولم يقف الأمر عند هذا الحد بل تواصل البحث والتطوير في إيجاد وسائل لزيادة كفاءة هذه الأسمدة فظهرت الأسمدة ، المخلبية للعناصر النزرة التي تمتص بوساطة النبات بمعدلات أكبر من الأسمدة التقليدية للعناصر النزرة .

وخلاصة القول فإن وسائل البحث والتطوير في مجال الأسمدة لن تتوقف سعياً وراء إنتاج أوفر وتكلفة أقل .

الأسمدة النيتروجينية

يعد الطلب العالمي للأسمدة النيتروجينية أكبر بكثير من الأسمدة الأخرى ، ويرجع ذلك إلى أن النباتات تحتاج للنيتروجين بكميات أكبر ، وإلى أنه سهل الفقد سواء بالغسيل (Leaching) على شكل أملاح نيتروجينية ، أو التطاير (Volatilization) على شكل أمونيا ، ولولا عملية إضافة النيتروجين بوساطة التثبيت

الجوي (Atmopheric Nitrogen Fixation) عن طريق البقوليات لازدادت الحاجة إلى الأسمدة النيتروجينية أضعاف الكميات المصنعة في الوقت الحاضر .

ويعد الهواء والغاز الطبيعي والنفثا وزيت الوقود والفحم من أهم المواد الخام اللازمة لصناعة الأسمدة النيتروجينية ، وتصنف الأسمدة النيتروجينية من حيث المنشأ إلى مايلي :-

● نيتروجينية غير صناعية

تأتي الأسمدة النيتروجينية غير الصناعية على عدة أشكال منها مايلي :-

* **نيتروجينية عضوية :** مثل روث الحيوانات ومخلفات المجازر ومصانع الزيوت وبقايا النباتات وغيرها .

* **نيتروجينية طبيعية :** مثل أملاح النيتروجين الموجودة في مناطق مختلفة من العالم مثل نترات الصوديوم (ملح تشيلي) ونترات الكالسيوم ونترات البوتاسيوم وكذلك الأمونيا المستخرجة من مناجم الفحم الحجري .

● نيتروجينية صناعية

تأتي الأسمدة النيتروجينية الصناعية على أشكال عدة منها مايلي : - .

* **أسمدة أملاح الأمونيا :** وتحتوي على نيتروجين بصورة أيون أمونيوم ومنها كبريتات الأمونيوم وكلوريد الأمونيوم وغيرها .

وتتميز هذه الأنواع من الأسمدة بقابليتها للذوبان في الماء ، كما أن أيون الأمونيوم يتأكسد بسرعة في التربة المتعادلة والتربة قليلة الحامضية إلى أيون النترات ($\bar{NO_3}$) ، ويختلف تأثير هذه الأسمدة ، من خلال التأثير الحامضي ، على خواص التربة .

* **أملاح نترات :** ومنها نترات الكالسيوم ونترات الصوديوم وغيرها ، وهي قابلة للذوبان في الماء ، ويعتمد استخدامها على الأيون المرافق لأيون النترات وذلك مثل البوتاسيوم أو الكالسيوم أو الصوديوم أو الأمونيوم ، ويعد استخدام هذه الأسمدة غير مناسب لتسميد التربة المغمورة بالمياه أو تلك التي يكون مصدر الري فيها معتمداً على الأمطار وذلك لسهولة غسل أيون النترات .

* **نترات - أمونيوم** ($\overset{+}{N}H_4$-$\overset{-}{N}O_3$) : ومنها سماد نترات الأمونيوم ونترات الأمونيوم مع الكالسيوم .

* **أميدية :** ومن أمثلتها سماد اليوريا .

صناعة الأسمدة النيتروجينية

توجد الأسمدة النيتروجينية على عدة أشكال ، سائل أوصلب أو غاز حسب نوع السماد المعني وحسب دواعي الاستعمال ، وتختلف صناعة تلك الأسمدة باختلاف نوعها وذلك كما يلي :-

● الأمونيا

تعد الأمونيا المصدر الأساس لجميع الأسمدة النيتروجينية ، وهي عبارة عن غاز عديم اللون ذو رائحة نفاذة تدمع العين .

تتم صناعة الأمونيا بتفاعل النيتروجين مع الهيدروجين بوجود مادة محفزة من البلاتين عند درجة حرارة تتراوح مابين ٣٠٠ - ٥٥٠°م وضغط ٨٠٠ - ١٠٠٠ ضغط جوي وذلك وفقاً للتفاعل التالي :-

$$3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

ويتم الحصول على النيتروجين من الهواء بعد إسالته ثم تقطيره تقطيراً مجزءاً بحيث يستحصل عليه بنقاوة تصل إلى ٩٩,٩٦٪ ، أما بالنسبة للهيدروجين فيتم الحصول عليه من مصادر بتروكيميائية من أهمها الغاز الطبيعي حيث تتم معالجة الهواء ببخار الماء عند درجة حرارة تتراوح مابين ٨٧٠ ـ ٩٨٠°م وضغط يزيد عن ١٠ضغط جوي ، ومن ثم تجري عملية تنقية للمزيج الغازي لنزع الكبريت وثاني أكسيد الكربون وأول أكسيد الكربون .

ويبين الشكل (١) مراحل إنتاج الأمونيا من حرق الغاز الطبيعي بالهواء .

وتستخدم الأمونيا في الأسمدة إما بشكل مباشر أو كمحلول أمونيا سائل أو تدخل في صناعة العديد من الأسمدة ، وتُحول كميات منها إلى حامض النيتريك لإنتاج بعض الأسمدة .

● حامض النيتريك

قبل اكتشاف الغاز الطبيعي والنفط كان حامض النيتريك يُصنّع عن طريق تفاعل نترات الصوديوم (ملح تشيلي) مع حامض الكبريت عبر مرحلتين عند درجات حرارة تتراوح مابين ١٥٠ - ٤٠٠°م ، وفقاً للتفاعل التالي : -

$$2NaNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2HNO_3$$

كما أمكن تحضير حامض النيتريك من أكاسيد النيتروجين بطريقة الشرارة الكهربائية (Electrical Sparking) عند درجة حرارة ٣٠٠°م، حيث تتأكسد بأكسجين الهواء وتتفاعل مع الماء متحولة إلى حامض النيتريك المخفف .

أما في الوقت الحاضر فينتج حامض النيتريك من الهواء والغاز الطبيعي أو غازات البترول عن طريق أكسدة الأمونيا بالهواء وبوجود مادة محفزة من البلاتين ، شكل (٢) ، حيث يتشكل أكسيد النيتروز الذي يتأكسد بالهواء بوجود السيليكاجل إلى ثاني أكسيد النيتروجين (NO_2) يذوب NO_2 في الماء مكوناً حامض النيتريك ، وفق التفاعلات التالية : -

$$4NH_3 + 5O_2 \longrightarrow 4NO + 6H_2O$$

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

$$3NO_2 + H_2O \longrightarrow 2HNO_3 + NO$$

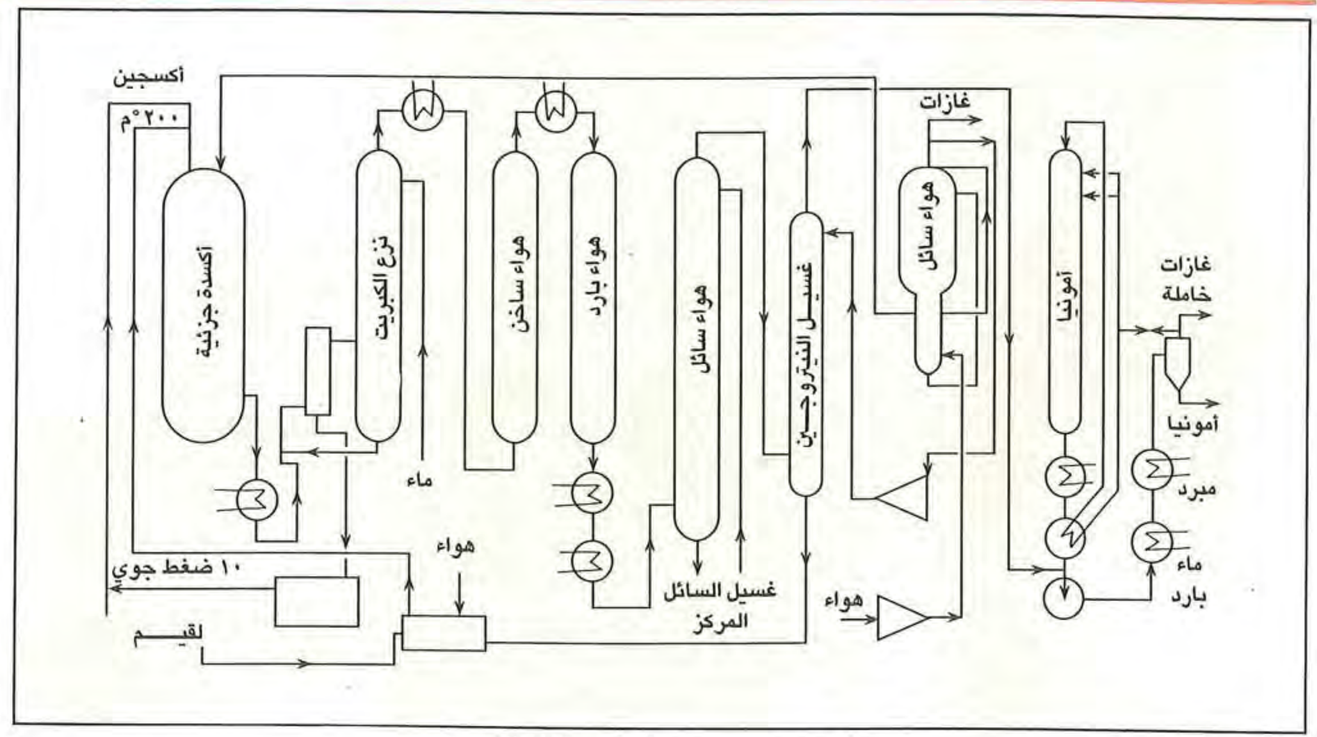
يعد حامض النيتريك مادة وسطية لصناعة الأسمدة المركبة مثل نترات الكالسيوم ونترات الأمونيوم وغيرها من الأسمدة الفوسفورية النيتروجينية .

● نترات الأمونيوم

نترات الأمونيوم (NH_4NO_3) عبارة عن بلورات صلبة بيضاء اللون تحتوي على نسبه عالية من النيتروجين (٣٥٪) ، ويكون نصف نيتروجينها على شكل أمونيوم والنصف الآخر على شكل نترات . ويستخدم حوالي ٣٠٪ من إنتاجه العالمي لإنتاج الأسمدة النيتروجينية .

تصنع نترات الأمونيوم من تفاعل كبريتات الأمونيوم مع نترات الصوديوم بعد عملية تبريد إلى درجة حرارة - ١٠°م لفصل كبريتات الصوديوم ، ومن ثم تجرى عملية تبخير وبلورة للمحلول .

وتعد نترات الأمونيوم أكثر الأسمدة النيتروجينية انتشاراً ، وهي سريعة الذوبان وتمتاز بسرعة امتصاصها في جذور النباتات ، وهي في ذلك تفوق اليوريا وكبريتات الأمونيوم . ومن عيوب هذا السماد خطورته حيث يؤدي في بعض الأحيان إلى حدوث انفجارات أثناء التخزين أو الاستخدام ، كما أنه لايصلح للتربة الحمضية بسبب حامضية تفاعله ، ويمكن التقليل من خطورته وحمضيته عن طريق خلطه بالكلس لإنتاج نترات الأمونيوم الكلسية وذلك بطريقة بخ مصهور نترات الأمونيا (بنسبة ٩٤-٩٧٪) عند درجة حرارة ١٤٠°م وإضافة نترات الأمونيوم إلى مسحوق الحجر الكلسي ثم ضخ المحلول إلى أبراج عالية وإنزاله مرة أخرى على شكل رذاذ عن طريق رشاشات ليتبخر أثناء نزوله من



● شكل (١) مراحل إنتاج الأمونيا من الغاز الطبيعي .

البرج عن طريق الهواء الساخن فتتحول نترات الأمونيوم إلى حبيبات .

● كبريتات الأمونيوم

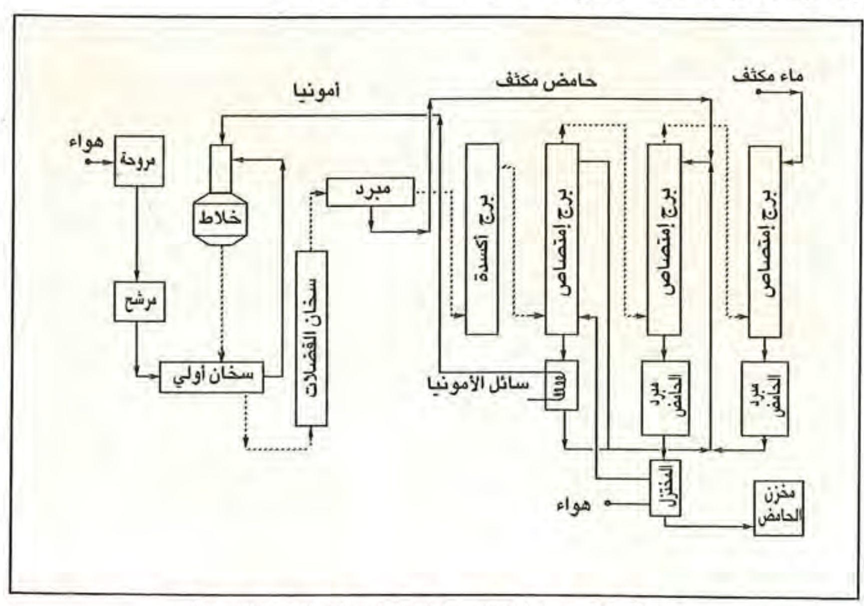
كبريتات الأمونيوم [$(NH_4)_2SO_4$] عبارة عن بلورات صلبة شفافة تحتوي ٢١٪ من النيتروجين ، تبلغ كثافتها ١,٧٧ غ/سم٣ ودرجة انصهارها ٥١٣°م ، وتتفكك عند درجة حرارة ٣٥٠°م مطلقة الأمونيا ومتحولة إلى كبريتات الأمونيوم الحامضية .

يكتسب هذا السماد أهمية خاصة في أنه لايغذى التربة فقط بعنصر النيتروجين بل بعنصر الكبريت أيضاً . وتتم صناعة هذا السماد بعدة طرق منها :-

(أ) الطريقة المباشرة : وذلك من تفاعل الأمونيا مع حامض الكبريت عند درجة حرارة ١٣٠°م ، وذلك حسب التفاعل التالي :-

$$2NH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$$

وتعد هذه الطريقة أكثر استخداماً من الطرق الأخرى .



● شكل (٢) مخطط إنتاج حامض النيتريك بأكسدة الأمونيا .

(ب) الطريقة نصف المباشرة : وذلك بتفاعل الأمونيا مع كبريتات الكالسيوم وثاني أكسيد الكربون ، وذلك حسب التفاعل التالي :-

$$CaSO_4 + 2NH_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 + CaCO_3$$

وتتم العملية بإمرار الأمونيا في معلق من كبريتات الكالسيوم ، ومن ثم يمرر غاز ثاني أكسيد الكربون عند درجة حرارة ما بين ٢٠ - ٥٥°م تحت ضغط عال ، وبعد ذلك تفصل كربونات الكالسيوم الناتجة بمرشحات و يبخر المحلول على مرحلتين أو ثلاث مراحل ثم يفصل نهائياً في فرازات ويجفف عند درجة حرارة ١٠٠°م . ويبين الشكل (٣) مخططاً مبسطاً لتصنيع هذا السماد .

يتميز هذا السماد بأنه يزيد من حموضة التربة ، ولهذه الحموضة تأثير ملحوظ على تحلل الأحجار الكلسية الموجودة في التربة ، ولذلك يستخدم لتسميد التربة القاعدية أو المعتدلة ، أو يضاف إليه ماء الكلس عند تسميد التربة الحمضية .

● نترات الكالسيوم

تشكل نترات الكالسيوم ثلاثة أنواع من الهيدرات وهي :-

$Ca(NO_3)_2.4H_2O$ وتبلغ نسبة النيتروجين فيها ١١,٩٪ .

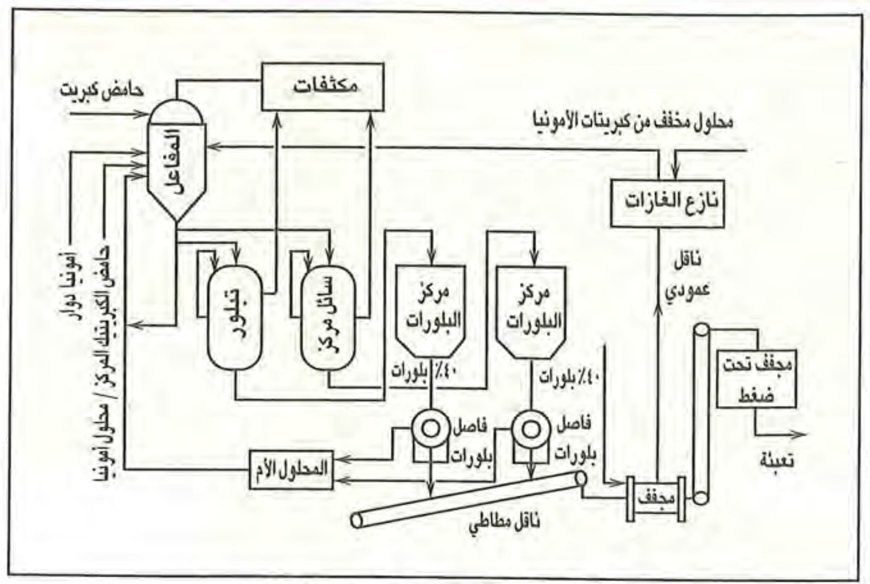
$Ca(NO_3)_2.3H_2O$ وتبلغ نسبة النيتروجين فيها ١٢,٩٪ .

$Ca(NO_3)_2 . 2H_2O$ وتبلغ نسبة النيتروجين فيها ١٤٪ .

تتفكك نترات الكالسيوم عند درجة حرارة ٦٠٠°م متحولة إلى أكسيد الكالسيوم وأكاسيد النيتروجين ، وتتحلل بسهولة بالماء .

وتتم صناعة نترات الكالسيوم من تفاعل الحجر الكلسي مع حامض النيتريك ، ومن ثم يتم تعادل المحلول الحامضي الناتج بإضافة هيدروكسيد الكالسيوم أو مسحوق الحجر الكلسي ويبخر في مبخرات خاصة .

يعالج هذا السماد أحياناً بنترات الأمونيوم للحصول على الملح المضاعف $[5Ca(NO_3)_2 . NH_4NO_3 . 10H_2O]$ ، الذي يحتوي على حوالي ١٥,٥ ٪ نيتروجين .



● شكل (٣) مخطط تصنيع كبريتات الأمونيوم .

● نترات الصوديوم

نترات الصوديوم $(NaNO_3)$ عبارة عن بلورات عديمة اللون تحتوي على حوالي ١٦٪ نيتروجين ، كثافتها ٢,٢٦ غ/سم٣ ودرجة حرارة انصهارها ٣١٧°م ، ودرجة حرارة تفككها ٣٨٠°م ، تمتص نترات الصوديوم الرطوبة بشكل سريع ، وهي قابلة للانحلال في الماء بشكل جيد .

تم إنتاج نترات الصوديوم قديماً من نترات تشيلي المتشكلة طبيعياً ، أما في الوقت الحاضر فتصنع بمعالجة نتريت الصوديوم بحامض النيتريك وفق معادلة التفاعل التالية : ـ

$$NaNO_2 + 2HNO_3 \longrightarrow NaNO_3 + 2NO_2 + H_2O$$

كما يتم تحضيرها من نترات الأمونيوم وكلوريد الصوديوم ، وذلك وفقاً لمعادلة التفاعل التالية : ـ

$$NH_4NO_3 + NaCl \longrightarrow NH_4Cl + NaNO_3$$

يعد هذا السماد قاعدياً (الرقم الهيدروجيني لمحلوله في الماء أكثر من ٧) لذلك يستخدم للتربة الحامضية . ولاينصح باستخدامه للتربة المغمورة بالمياه ، أو تلك التي يكون مصدر الري معتمداً على الأمطار لسهولة غسل النيتروجين النتراتي من التربة .

● كلوريد الأمونيوم

كلوريد الأمونيوم (NH_4Cl) عبارة عن بلورات بيضاء تحتوي على ٢٦٪ من النيتروجين ويتم إنتاجها من تفاعل كبريتات الأمونيوم مع كلوريد البوتاسيوم أو كلوريد الصوديوم ، وذلك حسب التفاعل التالي : ـ

$$(NH_4)_2SO_4 + 2NaCl \longrightarrow 2NH_4Cl + Na_2SO_4$$

ويمكن تحضيرها أيضاً عن طريق تفاعل محلول الأمونيا المائية مع حامض الهيدروكلوريك في الطور السائل ، أو مع حامض كلوريد الهيدروجين الجاف والأمونيا في الطور الغازي ، وذلك وفق التفاعل التالي :ـ

$$NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl$$

كما يمكن إنتاجها أيضاً من تفاعل كلوريد الصوديوم والأمونيا وثنائي أكسيد الكربون ، حسب التفاعل الآتي : ـ

$$NH_3 + NaCl + CO_2 + H_2O \longrightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl$$

● بيكربونات الأمونيوم

بيكربونات الأمونيوم (NH_4HCO_3) بلورات بيضاء اللون ، تحتوي على ١٨٪ من النيتروجين ، تتضمن خطوات إنتاجها تحضير محلول هيدروكسيد الأمونيوم بتركيز ١٨٪ ومن ثم إشباعه بغاز ثاني أكسيد الكربون كما في المعادلات الكيميائية التالية :ـ

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH$$

$$NH_4OH + CO_2 \rightleftharpoons NH_4HCO_3$$

تفصل البلورات الناتجة ، وتغسل بتيار من الماء ، ثم ترسل إلى فرن التجفيف حيث تجفف بواسطة تيار من الهواء الساخن عند درجة حرارة ١٢٠°م .

كما يمكن الحصول على بيكربونات الأمونيوم كمنتج ثانوي من عملية صناعة اليوريا .

تتحلل بيكربونات الأمونيوم بسهولة عند تعرضها للظروف الجوية ولذلك تعد من الأنواع الجيدة من الأسمدة النيتروجينية ، بالإضافة إلى ذلك فإنها سهلة الذوبان في الماء وبإمكان النبات أن يستفيد منها ويمتصها بسهولة دون أن يترك أي أثر غير مرغوب به في التربة .

● نترات كبريتات الأمونيوم

يستخدم ملح نترات كبريتات الأمونيوم $[(NH_4)_2SO_4.NH4NO_3]$ كسماد حيث يعد أفضل من كبريتات الأمونيوم لأنه يحتوي على نسبة أعلى من النيتروجين (نترات + أمونيوم) تصل إلى حوالي ٢١٪ .

● اليوريا

تعد اليوريا $[(NH_2)_2CO]$ من الأسمدة النيتروجينية الجيدة لاحتوائها على نسبة عالية من النيتروجين (٤٦٪) وهي أكثر بمقدار ٣٠٪ من النيتروجين الموجود في نترات الأمونيوم و ٢,٢ مرة أكثر مما في نترات الصوديوم أو كبريتات الأمونيوم .

اليوريا عبارة عن بلورات بيضاء اللون ذات تركيب عضوي وتحتوي على نسبة من الماء تبلغ ٢,٠ ـ ٠,٣ ٪ .

يستخدم حوالي ٧٠٪ من إنتاج العالم من اليوريا في الزراعة كسماد كيميائي ، وقد تمت صناعتها من تفاعل الأمونيا مع غاز ثاني أكسيد الكربون في الطور السائل عند درجة حرارة ١٨٠ ـ ١٩٠°م وضغط يتراوح ما بين ١٣٠ ــ ٢٠٠ ضغط جوي لينتج كربامات الأمونيوم التي تتفكك لتشكل اليوريا والماء وفق التفاعلات التالية :ـ

$$2NH_3 + CO_2 \longrightarrow NH_2COON_4$$

$$NH_2COONH_4 \longrightarrow (NH_2)_2 CO + H_2O$$

وحيث إن صناعة اليوريا تعتمد أساساً على الأمونيا فقد تم تشغيل وحدة متكاملة لإنتاج الأمونيا واليوريا في آن واحد من الغاز الطبيعي . وتسمى هذه الطريقة من

التصنيع « طريقة هابر » ، ويتم فيها تحويل جـزء من الغـاز الطبيعي إلى غاز أول أكسيد الكـربـون وهيـدروجين . أمـا الجزء المتبقي فإنـه يؤكسـد بالهواء إلى غـاز ثاني أكسيـد الكربون وماء . وبالحصول على النيتروجين من الهواء تتم صناعة الأمونيا واليوريا .

تتميز اليـوريا بأنها سريعة الـذوبان في الماء ، وهي من الأسمدة الكيميائيـة المتعادلة (الـرقم الهيـدروجيني لمحلـولها المائي يساوي ٧) ، وتتحلل بالتربة تحت الظروف الجوية مشكلـة كربـونات الأمـونيوم وفقـاً للتفاعل التالي :ـ

$$(NH_2)_2CO + 2H_2O \longrightarrow (NH_4)_2CO_3$$

وتعتمـد درجة التحلـل على درجة حـرارة التربـة ونسبـة الـرطـوبـة فيهـا وطبيعتهـا الكيميائية ، فعلى سبيل المثال ، يستغرق تحلل اليوريـا في الصيف مـا بين يومين إلى ثـلاثة ، وفي الشتاء من مابين خمسة إلى ستة أيام .

كما يمكن أن تتحـول اليـوريـا بتأثير أنـزيم اليوريـز (Urease) إلى بيكـربونـات الأمونيوم كما في المعادلة التالية :ـ

$$(NH_2)_2CO + 2H_2O \xrightarrow{-H_2} 2NH_4HCO_3$$

وفي حالـة وجود الأكسجين والبكتيريـا النيتروجينية في التربة ، وعنـد ظروف معينة من الحرارة والـرطـوبـة يتأكسـد أيـون الأمـونيوم المنتج إلى أيـون النتريت أولاً ، ثم إلى أيون النترات كما في المعادلات التالية :ـ

$$2NH_4 + 4O_2 \xrightarrow{4e} 2N\bar{O}_2 + 4H_2O$$

$$2N\bar{O}_2 + O_2 \longrightarrow 2N\bar{O}_3$$

يستفيـد النبات مـن أيونـات النترات في تركيب البروتينات ، ومن الظـروف المناسبة لهذه العملية أن تكون نسبة الـرطوبة حوالي ٢٧٪ ودرجـة الحرارة ٢٨ °م ، وأن يكـون وسط التربة متعادلاً أو قاعدياً .

يتم التقليل من النيتروجين الـذي تفقـده اليوريـا بإضافة أسمدة نيتروجينيـة مغلفة يمكن بـواسطتهـا تحرر النيتروجين منهـا ببطء ، ويتـم التغليف بـالكبريـت والشمع للتقليل من نشـاط الكائنـات الحية الـدقيقة التي تعمل في تحليل السماد .

فوسفات اليوريا

يحتـوي هـذا النـوع من السماد على ١٧,٧٪ نيتروجين و١٩,٦٪ فسفـور . ويتم تحضيره من اليوريا مع حـامض الفوسفور كما في التفاعل التالي : ـ

$$(NH_2)_2CO + H_3PO_4 \longrightarrow (NH_2)_2CO \cdot H_3PO_4$$

مبيـدات من البتروكيميائيات

أ . عبد الله محمد العبد الرحمن

المبيـدات هي مـواد كيميـائيـة طبيعيـة أو صنعية (لا عضـويـة ، عضو معدنية ، عضوية) ، تستخدم في القضـاء على الآفـات الحشريـة ، الحشرات الضـارة والنـاقلـة للأمـراض ، القوارض ، الفطـريات ، كما تستخدم لـوقاية النباتـات من الإصـابـة بـالأمـراض قبل وبعـد حدوثها . وتتكـون المبيدات من مادة المبيـد الفعَّـالـة ، مـذيبـات ، مـواد لاصقة ، عوامل مبللة ، مواد جاذبة ، مواد إزالـة الروائح ، عـوامل تغطية وتثبيت ، مواد حاملة .

وتوجـد المبيدات في صـور مختلفة منهـا الجافـة (مساحيـق ـ حبيبـات) ، السائلـة (مستحلبات ، محاليل مائية ، محاليل زيتية)، الطعـوم ، المدخنات . وتستعمـل بعدة طـرق منها الرش على سيقـان وأوراق النباتات وعلى الأرض والتعفير بـالعفـارات الأرضيـة وبالطائرات والخلط مع السماد أو الطعم.

بـدأ اهتمام الإنسـان بمكافحـة الآفـات الضـارة على مـر العصـور لما تسببـه هـذه الآفـات من نقل لـلأوبئة والأمـراض ، ومن خسـائر كبيرة لـلأشجـار والمحـاصيل الـزراعيـة والحبـوب المخـزونـة والأطعمـة المحفـوظـة ، ومـا ينتج عن ذلك من نقص في الغـذاء وحـدوث المجـاعـات .. وغيرهـا من الأضرار الأخرى التي تهدد حيـاة الانسان . ولـذا استخـدم الإنسـان المبيـدات سـواء الطبيعية أو الصنعية في مكافحة هذه الآفات بأنواعها المختلفة.

أنـواع المبيـدات

تستخدم أنـواع كثيرة من المبيدات يمكن تصنيفهـا حسب مصـدرهـا إلى نـوعين أساسين هما : ـ

مبيدات طبيعية

يتم الحصول على المبيـدات الطبيعية من النبـاتـات السـامـة ، وتستخـدم لمقـاومـة الحشرات الضـارة ، إلا إنه نظراً لقلة كميـة هـذه النباتـات وصعوبـة توفـرها فقـد قل إستخدامها .

ومن أهم أنـواع النبـاتـات المستخـدمـة كمبيـدات طبيعية النيكـوتين ، الروتينـون ، البيرثروم.

مبيدات صنعية

تقسم المبيـدات الصنعيـة طبقاً لتركيبهـا الكيميائي إلى ثلاثة أقسام هي :ـ

* **لا عضوية** : وهي مركبات كيميائية سامة تستخدم في القضـاء على الحشرات بأنـواعها المختلفـة والقـوارض والفطـريـات ، ومنهـا مـركبـات الـزرنيخ مثل أخضربـاريس ، زرنيخات الرصاص ، زرنيخـات الكالسيوم ، ثلاثي أكسيـد الزرنيخ ، مركبـات الفلور مثل الكـربـوليت ، فلـوروسليكات الصـوديـوم ، فلوروسليكات الباريوم ، فلوريد الصوديوم، مـركبات الفـوسفور مثل فـوسفيد الألمنيـوم وفوسفيد الزنك ، ومـركبات لاعضوية أخرى مثل كلـورات الصـوديـوم ، سلفـامـات الأمونيوم، كبريتات وثيوسيـانات الأمونيوم ، كبريتات ونترات النحاس .. وغيرها.

* **عضو معـدنية** : وهي مركبـات عضوية مشتقة من المركبات الكيميائيـة اللاعضوية وتعد من أحدث مبيـدات الحشائش ، ومنها خـلات فينيل الـزئبقيك ، أنسـار ، أحماض الفينـوكسي ، بكلـورام ، ألكـان زرنيخـات الكالسيوم وغيرها .

وممـا يجدر ذكره أن مـركبات الـزئبق لم تعد تستخدم على نطاق واسع نظراً لسميتها .

* **عضـويـة** : وتعـد المبيـدات المشتقـة من المواد البتروكيميائية من أهـم هذه المبيدات ، وسيتنـاول هـذا المقـال بشيء من التفصيل المبيدات ذات المصدر البتروكيميائي .

المبيدات البتروكيميائية

أدى التقـدم العلمي الكبير في مجـالات العلـوم الحيويـة والكيميائيـة ، الصناعـات

البتروكيميائية إلى تصنيع مواد كيميائية سامة تم استخدامها كمبيدات حشرية (Insecticides) ، عشبية (Herbicides) ، فطرية (Fungicides) ، بكتيرية (Bactericides) ، مبيدات قوارض (Rodenticides) .

وتقسم المبيدات البتروكيميائية إلى مجموعات كيميائية متعددة طبقاً لعدة عوامل منها الهدف من استخدامها ، كيفية تأثيرها ، طرق امتصاصها وانتقالها داخل النبات والحيوان ، تأثيرها على الانسان والبيئة ، ومن أهم مجموعات المبيدات البتروكيميائية ما يلي :-

● الكلورية

تعد المبيدات الكلورية العضوية من أقدم وأهم المبيدات الحشرية إذ تم تحضير أول مبيد حشري منها (د . ذ . ت) عام ١٨٧٤ وعرفت خواصه المبيدة عام ١٩٣٩ ، ومنذ ذلك الحين بدأ اكتشاف المبيدات الكلورية العضوية على نطاق واسع . وتستخدم هذه المبيدات في القضاء على الحشرات المنزلية والزراعية . ويوضح الجدول (١) أهم أنواعها وتركيبها الكيميائي وأهم إستخداماتها .

المبيد	التركيب الكيميائي	الإستخدامات
د . د . ت	$Cl-C_6H_4-C(H)(CCl_3)-C_6H_4-Cl$	حشري عام
سداسي كلورو البنزين	C_6Cl_6	الحشرات ، الفطريات
ديكوفول	$Cl-C_6H_4-C(OH)(CCl_3)-C_6H_4-Cl$	الحشرات (السوس ، القمل ، القراد)
ميثوكسي كلور	$CH_3O-C_6H_4-CH(CCl_3)-C_6H_4-OCH_3$	حشري عام
بيرثان	$H_5C_2-C_6H_4-C(H)(HCCl_2)-C_6H_4-C_2H_5$	حشري عام
د . ف . د . ت	$F-C_6H_4-C(H)(CCl_3)-C_6H_4-F$	حشري عام ولا يستخدم في المجالات الزراعية نظراً لسميته على النباتات

● جدول (١) أهم المبيدات الكلورية وتركيبها الكيميائي و إستخداماتها .

● الدايئينات الكلورية الحلقية

الدايئينات الكلورية الحلقية عبارة عن مركبات هيدروكربونية حلقية متعددة الكلورة يتم تحضيرها بتفاعل ديلز ــ آلدر مع سداسي كلورو حلقي بنتادايئين (دايئنوفيل) لتشكيل مركبات إضافة بدايئينات متنوعة . ويوضح الجدول (٢) أهم أنواع مبيدات الدايئينات الكلورية الحلقية وتركيبها الكيميائي ومجالات إستخداماتها .

المبيد	التركيب الكيميائي	الإستخدامات
كلوردان	Cl, Cl, Cl, Cl, CCl_2, H, Cl, H, Cl	النمل ، الصراصير .
آلدرين	Cl, Cl, Cl, Cl, CCl_2, CH_2	حشرات التربة ، القمل ، معالجة البذور .
دايلدرين	Cl, Cl, Cl, Cl, CCl_2, CH_2, O	القوارض (فئران الحقل) .

● جدول (٢) أهم مبيدات الدايئينات الحلقية وتركيبها الكيميائي و إستخداماتها .

● الفوسفورية

تستخدم المبيدات الفسفورية بصفة أساس كمبيدات حشرية ، وتتميز بتأثيرها القاتل للعناكب والمن والذباب والصراصير وغيرها ، والصيغة الكيميائية لها هي:

$$R_1 - \underset{R_2}{\overset{Y}{P}} - X$$

حيث تمثل R_1 ، R_2 ألكيلات أو الكوكسيدات أو ثيو ألكيلات أو أمينو الكيل ، (X) كبريت أو أكسجين ، (Y) مجموعة غير مستقرة مسؤولة عن الفعاليات الحيوية للمبيد حيث تنفصل عن جزيئته وترتبط بالأنزيمات كأنزيم الإستراز

وخاصة الكولين إستراز الموجود في مركز الجهاز العصبي. ويوضح الجدول (٣) أهم أنواع المبيدات الفوسفورية، تركيبها الكيميائي وأهم إستخداماتها.

المبيد	التركيب الكيميائي	الإستخدامات
سلفوتيب	$(C_2H_5-O)_2P(=S)-O-P(=S)(OC_2H_5)_2$	الحشرات والطحالب الضارة.
دايميفوكسي	$[(CH_3)_2N]_2P(=O)F$	حشرات المن والعث.
ثنائي كلورفوس	$(CH_3O)_2P(=O)OCH=CCl_2$	للذباب والبعوض.
ثلاثي كلورفون	$(CH_3O)_2P(=O)CH(OH)CCl_3$	حشرات أوراق النبات، طُعم السكر الجاف للذباب.
بروبيتامفوس	$(CH_3O)(C_2H_5NH)P(=O)OC(CH_3)=CHC(=O)OCH(CH_3)_2$	حشرات المنازل كالذباب والصراصير، حشرات القطن.
ميتاسيستوكس S	$(CH_3O)_2P(=O)S-CH(CH_3)CH_2S(\rightarrow O)C_2H_5$	معالجة التربة وبذور نباتات الزينة والمحاصيل الخام.
تربيوفوس	$(C_2H_5O)_2P(=S)SCH_2SC(CH_3)_2-CH_3$	القضاء على ديدان جذور الذرة، معالجة التربة.
مالاثيون	$(CH_3O)_2P(=S)SCH(C(=O)OC_2H_5)CH_2C(=O)OC_2H_5$	حشرات المنازل، الحدائق المنزلية، الفواكه، الخضار.
فينثيون	$(CH_3O)_2P(=S)O-C_6H_3(CH_3)-SCH_3$	يرقات البعوض، حشرات الطيور.
ديازينون	$(CH_3)_2CH-C_4N_2H(CH_3)-OP(=S)(OC_2H_5)_2$	التربة والحشرات الزراعية.
ميثاميدوفوس	$(CH_3O)(CH_3S)P(=O)NH_2$	حشرات القطن، البطاطا، الخضار.

● جدول (٣) أهم المبيدات الفسفورية وتركيبها الكيميائي وأهم إستخداماتها.

● الكاربامات

تأتي مبيدات الكاربامات في المرتبة الثالثة ـ بعد المركبات الكلورية والفوسفورية ـ من المبيدات الحشرية العضوية الصنعية وهي ذات صيغة كيميائية:

$$R_1-O-C(=O)-N\langle^{R_2}_{R_3}$$

حيث تمثل R_1، R_2، R_3 فينيل أو نفتيل، مجموعة ميثيل، هيدروجين أو ميثيل على التوالي، وتستخدم مبيدات الكاربامات على نطاق واسع لحشرات التربة والمحاصيل والفاكهة. ويوضح الجدول (٤) أهم أنواع مبيدات الكاربامات وتركيبها الكيميائي وأهم استخداماتها.

● اليوريا

تعد مبيدات اليوريا من أهم المبيدات العشبية، والصيغة الكيميائية العامة لها هي:

$$R_3NH-C(=O)-N\langle^{R_1}_{R_2}$$

حيث تمثل R_1، R_2، R_3 ألكيل أو الكوكسيد، الكيل، أريل أو حلقات غير متجانسة على التوالي.

ويوضح الشكل التالي أهم مبيدات اليوريا المستخدمة كمبيدات أعشاب.

نورورون: $C_{10}H_{13}-NH-C(=O)-N(CH_3)_2$

مونورون: $Cl-C_6H_4-NH-C(=O)-N(CH_3)_2$

لينورون: $Cl_2C_6H_3-NH-C(=O)-N(OCH_3)(CH_3)$

● ثنائي نترو الفينول

يعد ملح البوتاسيوم لـ ٤، ٦ ـ ثنائي نترو ـ ٢ ـ ميثيل الفينول أول مبيد حشري صنعي، وقد تم تحضيره واستخدامه عام ١٨٩٢. وتستخدم مبيدات ثنائي نترو الفينول بصفة أساس كمبيدات حشرية

المبيـد	التـركيب الكيميــائي	الإستخدامات
بـريميكـارب	CH_3، CH_3، $\overset{O}{\overset{\|\|}{OCN}}$ $\langle^{CH_3}_{CH_3}$، N، N، N، CH_3 CH_3	حشري عام
بيكلورام	NH_3، Cl، Cl، Cl، N، $C - OH$ ($\|\|$ O)	الأعشاب
آلـديكـارب	$CH_3SCHC = NOCNHCH_3$ (على C: CH_3 فوق و CH_3 تحت، وعلى C: =O)	الحشرات ، الـديـدان الطفيليـة ، معالجة البذور والتربة .

● جدول (٤) أهم المبيدات الكارباماتية وتركيبها الكيميائي وأهم إستخداماتها .

وعشبيـة وفطـرية . ومن أهم هـذه المبيـدات نوعان هما : ـ

* أورثو ـ ثنائـي نترو الكريزول ويستخـدم للقضاء على الحشرات والأعشاب الضارة .

* دينوسيب ويستخدم لمكافحة حشرات الفاكهة .

ويـوضـح الشكل التـالي التركيب الكيميـائي لهذين المركبين .

OH، O_2N، CH_3، NO_2

أورثو ـ ثنائي نترو الكريزول

OH، O_2N، $CHCH_2CH_3$، CH_3، NO_2

دينو سيب

● عضوية متنوعة

تستخـدم مبيدات المركبـات العضويـة المتنوعة في القضـاء على الحشرات والقوارض والفطريـات . كما أنها تستخدم في معـالجة البـذور ويـوضح الجدول (٥) أهم أنـواع مبيـدات هـذه المجمـوعـة وتـركيبهـا وأهم إستخداماتها .

مستحضـرات المبيـدات

تأتي المبيــدات بأنـواعهــا المختلفـة في صـورة مستحضرات تتباين فيما بينهـا من حيث التركيب وطـريقـة الاستعمال . ويمكن تصنيف مستحضرات المبيـدات إلى ثـلاثـة مجموعات أساس هي : ـ

● جافة

تشتمل مستحضرات المبيــدات الجافـة على أربعة أنواع هي : ـ

* **بودرة :** وهي مسحوق يحتوى على نسبة منخفضة من المادة الفعَّـالة (١٪ إلى ١٠٪) ، وتحضر بطحن المبيد الصلب مع مادة حاملة مثل بــودرة التـالـك ، الكبريت ، أكـاسيـد السيليكون ، الكلس ، المساحيـق العضوية .. وغيرهـا . وتستعمل مبيدات البـودرة تعفيراً بالعفـارات الأرضية أو بالطـائرات ، وتتميز بسهـولـة نقلهـا وعـدم تسببهـا في حـدوث حرائق أثناء استخدامها.

* **مساحيق مـركزة :** وهي مساحيق جافة تتراوح نسبة المادة الفعَّالـة فيها ما بين ١٠٪ إلى ٥٠٪ ، وتستخـدم إمـا بتخفيفهـا بمادة مخففة وتـرش على النباتات ، وإمـا بخلطها مع الأسمدة ووضعها في التربة.

* **مسـاحيق مشتتـة :** وتتكـون من المواد الفعَّـالـة (١٥٪ إلى ٩٥٪) مضافاً إليهـا مادة حاملة مثل مسحوق الأتـابيولغيت وهي مادة لها خـاصيـة التعلق (Suspended Material) ، إضـافـة إلى١ - ٢٪ مـادة نشطـة سطحيـاً لزيادة تعلق وترطيب المادة الحاملة.

* **محبحبات :** وتحتوي على نسبة من المادة الفعَّالة تتراوح من ١٪ إلى ٢٥٪ مضافاً إليها مادة حـاملة مثل الصلصـال الماص أومعدن البنتونيت (Bentonite Mineral) أو حبيبات ناعمة من مواد عضوية ، وتستعمل المبيدات المحبحبة إما بـوضعها في التربـة أو بنثرهـا فوق النباتات.

● سائلـة

تقسم مستحضرات المبيـدات السائلـة إلى أربعة أنواع هي : ـ

* **مستحلبات :** وتتكون من مادة فعَّالة (١٥٪ إلى ٥٠٪) مذابة في مذيبات عطـرية أو أليفاتية غير قـابلـة لـلامتـزاج بـالماء مثل الكيروسين والزايلين وخـلات الأميل ، مضافاً إليهـا كمية قليلــة من مـادة نشطــة سطحيــاً لتنشيط الاستحلاب وانتشار المادة الفعَّالة في المذيب.

وتستعمل المبيـدات المستحلبــة بكثـرة لكفـاءتها الاحيـائيـة العاليـة ولالتصـاقهـا بالنباتات بدرجة كبيرة مما يقلل من إمكانية فقد المذيب.

* **مركزات مائية :** وهي محاليل لمادة فعالَّة مذابة في الماء بنسبة مـرتفعة وتستعمل رشاً على النباتات.

* **محاليل زيتيـة :** وهي محاليل مخففــة (١٪ إلى ٥٪) لمبيدات مذابة في مذيب أليفاتي مثل الكيروسين ، وتستعمل ـ رشـاً كرذاذ ـ لمقاومة الحشرات المنزلية كالذباب والبعوض.

* **مـركزات زيتيـة :** وهي محاليل لمبيـدات عـاليـة التركيـز (١٠٪ إلى ٥٠٪) مـذابـة في مذيـب ملائم وتستخـدم في مقاومـة الآفات المنزلية وبعض الأغراض الحقلية الأخرى.

● مستحضرات أخرى

تصنف المستحضرات الأخـرى للمبيدات إلى نوعين وهما : ـ

* **طعوم سامة :** وتتكون من مبيد فعَّال يتم خلطه مع مادة غذائيـة تعمل على جذب الآفة المراد مكافحتها.

* **مدخنات :** وهي مبيدات تنتشر في صورة غـازات لتقتل الآفـات عنـد استنشـاقهـا أو امتصاصها لها ، وتستخدم بصفة أساس في مكــافحــة النيماتــودا و بعض الأمــراض النبـاتية إلا إنها عـالية السميـة للحيوانـات

وقابلة للاشتعال لذا يجب اتخاذ الاحتياطات اللازمة عند التعامل معها أو استخدامها.

الآثار البيئية للمبيدات

بقدر ما تلعب المبيدات دور هاماً في رفاهية الإنسان إذ إنها تحمي محاصيله وحيواناته من الأمراض والأوبئة ، إلا إنها تسبب له العديد من المشكلات عند تصنيعها أو استعمالها ، ومن أهم هذه المشكلات التسممات المختلفة ، أمراض الكبد ، التأثيرات العصبية ، السرطان .. وغيرها من التأثيرات الضارة الأخرى .

المبيد	التركيب الكيميائي	الإستخدامات
ثيرام	$(CH_3)_2N-\overset{S}{\overset{\|\|}{C}}-S-S-\overset{S}{\overset{\|\|}{C}}-N(CH_3)_2$	فطريات التربة ، الفاكهة ، المحاصيل الزراعية ، النباتات .
وارفارين	OH ، $CHCH_2\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-CH_3$ ، $C=O$ ، O	القوارض .
كلوروثالونيل	CN ، Cl ، Cl ، Cl ، Cl ، CN	الفطريات الزراعية .
ب . س . ب	OH ، Cl ، Cl ، Cl ، Cl ، Cl	الفطريات والحشائش وكمادة حافظة للخشب .
دايثيانون	O ، S ، CN ، S ، CN ، O	فطريات أوراق وثمار وأشجار الفاكهة .
أنتو	$NHCSNH_2$	القوارض .
بيندون	O ، C ، $CH-\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}-C(CH_3)_3$ ، C	القوارض .
فنتين	$(C_6H_5)_3SnOCOCH_3$	الفطريات (أمراض البطاطا ـ تبقع أوراق قصب السكر) .

● جدول (٥) أهم المبيدات العضوية المتنوعة وتركيبها الكيميائي وأهم إستخداماتها .

وتؤدي زيادة تركيز المبيدات في أنسجة النباتات النجيلية وفي المحاصيل الزراعية مثل الخضروات والفاكهة إلى انتقال هذه المبيدات إلى الإنسان الذي يتغذى على هذه المنتجات الحيوانية والزراعية ، ومع استمرار الوقت يزداد تركيز المبيدات نظراً لتميزها بخاصيتى التراكم وبطء التفكك ، مؤدية إلى ظهور بعض الأمراض الخطيرة خاصة في الجهاز الهضمي للإنسان.

كما يؤدي استعمال المبيدات ـ دون رقابة شديدة عليها ـ إلى أضرار بالغة للنباتات والأشجار تؤثر على نشاطها الاحيائي مما يؤدي إلى ضعف النباتات بل وموتها .

وتؤثر المبيدات ـ خاصة المبيدات العضوية الكلورية ـ على الأسماك والطيور اللتان تتميزان بحساسية شديدة للمبيدات .

وتشير الدراسات والبحوث العلمية إلى أن تركيز مبيد ال د.د.ت بنسبة ٠,٠٥ جم/لتر يؤدي إلى موت ٩٠٪ من يرقات المحار ، كما أن مبيد الألدرين هو المتسبب في قتل ملايين الأسماك في خليج المكسيك ونهر الأمازون . إضافة إلى ذلك أثبتت الدراسات أن المبيدات تؤثر على دهون الطيور ومراكزها العصبية وعدم نمو أجنتها ، تؤثر المبيدات أيضاً على الحشرات النافعة مثل الحشرات الطفيلية والنحل.

وقد لوحظ أن رش المبيدات الكلورية العضوية على أشجار الفاكهة يؤدي إلى قتل بعض الحشرات النافعة . كما أن رش المبيدات على الأشجار والنباتات عند إزهارها يؤدي غالباً إلى موت النحل عند تغذيته على حبوب أو غبار الطلع الملوث بهذه المبيدات مؤدياً إلى نقص إنتاج عسل النحل وارتفاع ثمنه.

ولا يقف تأثير المبيدات عند هذا الحد بل يمتد إلى التربة ويلوثها ، ويرجع ذلك إما نتيجة لتساقط محاليل المبيدات عليها أثناء رشها على الأشجار والنباتات أو عند معاملتها مباشرة بالمبيدات ، ويتفكك بعض هذه المبيدات ـ بعد وصولها للتربة ـ إلى مركبات كيميائية غير ضارة بينما يبقى البعض الآخر دون تفكك ومحتفظاً بسميته مثل ال .د.د.ت والألدرين .. وغيرها.

ويتوقف بقاء المبيد في التربة على عدة عوامل من أهمها نوع المبيد ، درجة تركيزه ، نوع التربة ، درجة تهويتها .



المستحضرات الطبية من البتروكيميائيات

د. محمد أحمد الشنواني

تلعب البتروكيميائيات دوراً هاماً في مستلزمات الحياة العصرية ، بل أصبحت لاغنى عنها في كثير من مجالات التقنية الحديثة مثل الاتصالات ، الفضاء ، وسائل النقل ، البناء ، الزراعة والاغذية ، الطب وغيرها .

وفي المجال الطبي ــ الذي نحن الآن بصدده ـ أضحى استخدام البتروكيميائيات بديلاً لبعض ـ بل لكثير ـ المواد المستخدمة في صناعة الدواء والمستحضرات الطبية الأخرى ، بل إن هناك من المستلزمات الطبية ما يعتمد بشكل رئيس على المواد البتروكيميائية مثل أجهزة المحاليل التعويضية والعبوات الدوائية والكواشف اللازمة للتحاليل الطبية .

ورغم أن البداية لصناعة الدواء لم تأخذ في الحسبان ــ أول الأمر ــ المواد البتروكيميائية بل اعتمدت على المواد المشيدة بوساطة الكائنات الدقيقة والمواد الموجودة في النباتات الطبية والعطرية ، إلا إن تطور الصناعة في هذا المجال حتم الاستفادة من المواد البتروكيميائية في تشييد كثير من المواد الصيدلانية ، ويرجع السبب في ذلك إلى أن معرفة التركيب الكيميائي لكثير من المركبات الطبيعية الفعّالة قد أدى إلى البحث عن مواد أولية أقل كلفة وأكثر كفاءة في انتاج كميات كبيرة من تلك المركبات .

وقد اتضح من البحث أن المواد البتروكيميائية هي الاختيار المطلوب في عالمنا المعاصر ، إذ لا يكاد مستحضر طبي يخلو من مركب بتروكيميائي سواء أكان ذلك المركب اليفاتياً أو عطرياً أو كليهما . ومن أهم المستحضرات الطبية التي تدخل في تشييدها المركبات البتروكيميائية ــ كلياً أو جزئياً ـ مايلي :

المضادات الحيوية

عرفت المضادات الحيوية أول الأمر عندما أشار **باستير وجوبيرت** (Pasteur & Joubert) عام ١٨٧٧م . إلى أن السائل الناتج من مزرعة بكتيرية أوقف نمو بكتيريا باسيلس انثراكس *(Bacillus Anthracis)* ، وفي عام ١٩٢٩م تمكن العالم فليمنج (Fleming) من اكتشاف التأثير المثبط لبكتيريا المكور العنقودي *(Staphyllococci)* بوساطة فطر بنسيليوم نوتاتم *(Penicillium Nutatum)* ، وفي عام ١٩٣٩م تمكن العالمان **فلوري وتشان** (Florey & Chain) من فصل مادة البنيسللين (Penicillin) ، ثم توالت بعد ذلك الاكتشافات حيث تم اكتشاف الاستربتوثريسين (Streptothericin) عام ١٩٤٢م والاستربتوميسين (Streptomycin) عام ١٩٤٣م ، تلا ذلك اكتشاف النيوميسين (Neumycin) عام ١٩٤٩م .

وفي عام ١٩٥٩م أنتجت معامل بيشام (Beecham Labs) مضاداً حيوياً يعرف باسم ٦ـ أمينوحامض بنسيلانيك (6-AminoPenicillanic Acid - 6APA) من فطر بنسيللوم كريزوجينوم *(Penicillium Chrysogenum)* ، وقد ساعد هذا الاكتشاف على انطلاق عمليات التشييد الجزئي للبنسيللينات (Semisynthetic Penicillins) التي تتميز منتجاتها ـ في بعض الاحيان ـ عن المنتجات الطبيعية . ورغم ذلك تمثل المصادر الطبيعية المصدر الرئيس للمضادات الحيوية إذ تصل نسبتها إلى حوالي ٧٠٪ تنتج معظمها بواسطة الأحياء الدقيقة .

ونظراً لأن معظم المضادات الحيوية المنتجة طبيعياً لا يستخدم اليوم كعقاقير بحالتها الطبيعية بسبب اكتشاف بعض الاضرار الجانبية الناتجة عن استعمالها فقد خضعت المضادات المذكورة لتحورات كيميائية مختلفة كوسيلة لزيادة فاعليتها وتقليل أخطارها ، ومن أمثلة ذلك هناك الكثير من المضادات الحيوية المنتجة طبيعياً لها تأثير سلبي على الكلى (Nephrotoxic) و الكبد (Hepatotoxic) . وقد دفع هذا الأمر إلى ولوج طريقة التشييد الكيميائي لمثيلات هذه المضادات مع إدخال بعض التحورات كمحاولة لتقليل أضرارها ، مما أهل استخدام كثير من المواد البتروكيميائية في عمليات التشييد الكيميائي للمضادات الحيوية . ويوضح الجدول (١) أمثلة لبعض المضادات الحيوية التي يدخل في تشييدها مواد بتروكيميائية وفعاليتها الدوائية .

المنومات والمهدئات

تستخدم المنومات والمهدئات (Hepnotics & Sedatives) ـ بسبب تأثيرها المثبط للجهاز العصبي المركزي ـ في حالات القلق والأرق والانفعالات المزمنة والتشنجات وارتفاع ضغط الدم وعلاج الادمان والتخدير الموضعي . ويعتمد الفرق

المضاد الحيوي	التركيب الكيميائي	المصدر البتروكيميائي	الفعالية
١- بنيسيللينات	R–C(=O)–NH–CH–CH(S)–C(CH$_3$)$_2$; C(=O)–N–C=COO$^-$Na$^+$ / H$^+$ / K$^+$		
(أ) بنيسيللين ج (Benzyl Penicillin)	R= C_6H_5–CH$_2$–	فينيل حامض الخل	ضد البكتريا موجبة الجرام.
(ب) فينوكسي ميثيل بنيسيللين (PhenoxymethylPenicillin)	C_6H_5–O–CH$_2$–	فينول	واسع المدى ضد البكتريا موجبة الجرام ، مقاوم للعصارة المعدية .
(ج) أمبيسيللين (Penbritin, Omnipen)	C_6H_5–CH(NH$_2$)–	فينيل حامض الخل	واسع المدى ضد البكتريا سالبة الجرام لوجود مجموعة الأمين (-NH$_2$) .
(د) أموكسيسيللين (Almoxil)	HO–C_6H_4–CH(NH$_2$)–	فينيل حامض الخل	واسع المدى ضد البكتريا سالبة الجرام وموجبة الجرام .
(هـ) سيكلاسيللين (Cyclacillin)	C_6H_{10}(NH$_2$)–	هكسان حلقي	واسع المدى ضد البكتريا سالبة الجرام وموجبة الجرام ومقاوم لتأثير الأحماض .
٢- نيترا مينو حامض الخل (Nitraminoacetic acid)	H(O$_2$N)N–CH$_2$COOH	حامض الخل	ضد البكتريا من نوع E.Coli
٣- ليفو ميسيتين (Levomycetin)	O$_2$N–C_6H_4–CH(OH)–CH(CH$_2$OH)–NH–C(=O)–CHCl$_2$	بنزين	ضد بكتريا التسمم الغذائي (السالمونيلا)
٤- كلوتريمازول (Clotrimazol)	(ClC$_6$H$_4$)(C$_6$H$_5$)$_2$C–N (imidazole, N)	بنزين	ضد الفطريات
٥- كلورامفينيكول (Chloramphenicol)	O$_2$N–C_6H_4–CH(OH)–CH(NHCOCHCl$_2$)–CH$_2$OH	بنزين	ضد البكتريا سالبة وموجبة الجرام وبكتريا التيفويد والسالمونيلا
٦- سبنيولوسين (Spinulosin)	CH$_3$, HO, O, O, OH, OCH$_3$ (benzoquinone ring)	تولووين	ضد بعض أنواع البكتريا المسببة للأمراض

● جدول (١) التركيب الكيميائي ، المصدر البتروكيميائي والفعالية لبعض المضادات الحيوية .

Cl OH
Cl — C — C — H
Cl OH

كلورال هيدرات

C ≡ CH
$CH_3 - CH_2 - C - C$ /H
OH CHCl

إيثوكلورفاينول

$H_2N - C(=O) - O$ — C ≡ CH

إيثينامات

● شكل (١) الصيغ الكيميائية لبعض المنومات والمهدئات ذات المصدر البتروكيميائي .

بين المهدىء والمنوم على حجم الجرعة ، فالجرعة العالية لها تأثير منوم ، بينما يكون تأثير الجرعة المنخفضة (الصغيرة) كمهدىء ، وهذا يعتمد بشكل رئيس على المجموعة التي ينتمي إليها العقار .

وقد أصبح استعمال أدوية المنومات والمهدئات شائعاً في عالم اليوم ، إذ توضح الإحصائيات الأمريكية أن متوسط استهلاك الفرد الأمريكي يبلغ حوالي ٣٣ قرصاً في العام ، مما يعكس أهمية هذه العقاقير وضرورة توسيع مصادرها بدلاً من الاكتفاء بمصادرها الطبيعية من النباتات الطبية . وتعد المواد البتروكيميائية أحد مصادر التشييد الكيميائي لهذه العقاقير إذ أشارت البحوث إلى إمكان تشييد مواد ذات مصدر بتروكيميائي لها تأثير منوم ومهدىء مماثل لعقاقير مستخرجة من مصدر نباتي .

ومن أمثلة المنومات والمهدئات ذات المصدر البتروكيميائي كل من مركب ايثكلورفاينول (Ethchlorvynol) المشيد من البنتان ، والكلورال هيدرات (Chloralhydrates) المشتق من الاسيتالدهيد ، والايثينامات (Ethinamate) المشيد من الهكسان الحلقي ، شكل(١) .

مضادات التشنجات

مضادات التشنجات (Anticonvulsants) مركبات لها تأثير معين ومحدد على الجهاز العصبي المركزي وتستخدم لتثبيط النوبات الصرعية التي أشارت بعض الإحصائيات إلى أن معدل الذين يعانون من هذه النوبات يصل إلى ١٪ من سكان العالم .

وإضافة للمصادر الطبيعية يمكن تشييد مضادات التشنجات من مصادر بتروكيميائية ، ومن أمثلة ذلك يستخدم البنزين والإيثان في تشييد الفينوباربيتال ، والبنتان والإيثان في تشييد البنتوباربيتال ، شكل (٢) .

ولا تخلو مضادات التشنجات من السمية والمضار التي يجب أن تؤخذ في الحسبان نظراً لأن مستخدميها قد يستمرون عليها فترات طويلة قد تصل إلى طيلة فترة حياتهم .

المسكنات

يقصد بالمسكنات (Analgesics) الأدوية المستخدمة في خفض حدة الآلام وخفض حرارة الجسم (Antipyretics) ومضادات الروماتيزم (Antirheumatics) ، وهي مجموعة من العقاقير المستخدمة في علاج الصداع والتهابات النسيج الضام (Connective Tissue) مثل الالتهابات الروماتيزمية ، الحمى الروماتيزمية ، الالتهابات العظمية .

كانت البداية الأولية في صناعة المسكنات تعتمد بصفة أساس على النباتات الطبيعية مثل زيت الكافور وعصارة الصبار وغيرها ، غير أن ازدياد السكان وتضاعف المرضى بهذه الأمراض قاد إلى ولوج ميدان التشييد الكيميائي كأحد المصادر في تشييد هذه الأدوية. وتعد المواد المشيدة من حامض السالسيليك والفينول (من المواد البتروكيميائية) من أهم أدوية المسكنات ، شكل (٣) .

منبهات الجهاز العصبي

تستخدم منبهات الجهاز العصبي المركزي (Central Nervous System Stimulants) في الحالات التي تصيب الجهاز العصبي المركزي بالتوقف أو الخمول مثل حالات التسمم بالمنومات (جرعة عالية) ، التسمم بأول وثاني أكسيد الكربون ، التعرض للصدمات الكهربائية ، هبوط التنفس بسبب الإصابة الرئوية .

يمكن تشييد هذه العقاقير من مركبات بتروكيميائية ، ومن أمثلة ذلك يستخدم فينيل البروبان للحصول على فينيل الانين في تشييد عقار أمفيتامين وميتامفيتامين وكذلك عقار فينيل بروبانول أمين ، شكل (٤) .

مضادات الهستامين

يمكن إستخدام مضادات الهستامين (Antihistaminics) في علاج الحساسية ، كما تفيد في حالات الارق والشلل الرعاشي ، وكمضادات للقيء الناتج عن دوار البحر ، وتنتمي مضادات الهستامين ، شكل (٥) ، إلى مجموعات الإيثانول أمين وثنائي إيثانول أمين وألكيل الأمينات والبرازينيات

فينوباربيتال (Luminal): $O = C$ حلقة (N—H ، C=O) مع C_2H_5 و C_6H_5

بنتوباربيتال (Nembutal): $O = C$ حلقة (N—H ، C=O) مع C_2H_5 و CHC_3H_7 (CH_3)

● شكل (٢) الصيغ الكيميائية لبعض مضادات التشنج ذات المصدر البتروكيميائي .

استيل حامض سالسيليك (أسبرين) — سالسيل أميد (سالسين) — سالسيلات الصوديوم

بارا ـ أمينوفينول (فيناستين) — أمينو حامض سالسيليك — الومينيوم أسبرين

● شكل (٣) الصيغ الكيميائية لبعض المسكنات ذات المصدر البتروكيميائي .

فينيل بروبانول أمين (Propadrine) — ميتامفيتامين (Methedrine) — أمفيتامين (Amphetamine)

● شكل (٤) الصيغ الكيميائية لبعض منبهات الجهاز العصبي المركزي ذات المصدر البتروكيميائي .

وهي ذات صيغة عامة :

$RR_1 - X - CH_2 - CH_2 - NR_2R_3$

إذ تختلف (X) حسب نوع العقار فهي قد تكون (N) أو (C) أو (O) . وتشكل المجموعات التي تحتوي على (N) مجموعة مهدئات أكثر فاعلية وأكثر سمية ، أما المجموعات التي تحوي (C) أو (O) فلهما سمية وفاعلية أقل .

أدوية التخدير الموضعي

أدوية التخدير الموضعي (Local Anathetic Drugs) مركبات تقوم بقطع الطريق أمام توصيل الاشارات الحسية خلال الألياف العصبية إلى الجهاز العصبي ، حيث تستخدم للقضاء على الإحساس بالألم في مواضع ومساحات محدودة من الجسم مثل الجلد أو العضلات . وتستخدم هذه العقاقير بنطاق واسع في جراحة الأسنان والجراحات الصغيرة وطب العيون ، ويعد حامض البنزوئيك من أهم المواد البتروكيميائية التي تشيد منها بعض هذه العقاقير ، شكل (٦) .

طاردات الديدان

طاردات الديدان (Anthelmintics) عقاقير تستخدم لمقاومة الديدان أو علاج الأمراض الناجمة عن الإصابة بها ، وذلك عن طريق تدمير الدودة نفسها أو طردها من المريض .

تمثل الديدان المعوية معظم الديدان المتطفلة المنتشرة على نطاق دولي . ورغم أن هناك عقاقير طاردة للديدان ذات مصدر نباتي إلا أن هناك الكثير منها يمكن تشييده كيميائياً من المواد البتروكيميائية ، جدول (٢) .

مدرّات البول

مدرّات البول (Diuretics) عقاقير تستخدم لزيادة حجم البول ، وتساعد على خروج الأيونات التي توجد في السائل الخارجي للخلايا مثل أيونات الصوديوم (Na^+) والكلوريد (Cl^-) والبيكربونات (HCO_3^-) ، كما أنها تعمل على تقليل إعادة الامتصاص الأيوني . وتستخدم مدرات البول لعلاج التورمات (Edema) وفي

الإسم	التركيب الكيميائي	المصدر البتروكيميائي	الفعالية
تتراكلورو إيثيلين (Tetrachloroethylene)	$Cl_2C = CCl_2$	إيثيلين	ضد النيماتودا (أنكلوستوما)
هكسيل ريزورسينول (4-Hexylresorcinol)	$HO-C_6H_3(OH)-(CH_2)_5CH_3$	ريزورسينول	ضد الإسكارس
بيرازين (Piperazine)	$H-N(CH_2-CH_2)_2N-H$	إيثيلين	ضد الإسكارس الأنتيروبس
نيكلوزاميد (Yomesan)	$Cl-C_6H_3(OH)-C(=O)-NH-C_6H_3(Cl)-NO_2$	حامض بنزويك فينول بارا نيتروانيلين	الديدان الشريطية تينيا سوليم وتينيا ساجيناتا

● جدول (٢) العقاقير الطاردة للديدان ، تركيبها الكيميائي ، مصدرها ، فعاليتها .

ثنائي فينهيدرامين
(Benadryl)

ثلاثي بلينامين
(Pyribenzamine)

بيريلامين
(Neo-Antegran)

ديكسكلورفينيرامين
(Polaramine)

● شكل (٥) الصيغ الكيميائية لبعض مضادات الهستامين ذات المصدر البتروكيميائي .

مصاحبة علاج ارتفاع ضغط الدم .

وتنقسم مدرات البول إلى عدة مجموعات كيميائية منها الإستيرويدات (Stearoids) والثيازيدات (Thiazides) والترايازينات (S-Triazines) والبيرازينات (Pyrazines) والسلفوناميدات (Sulfonamides) ومركبات أخرى مثل كلوريد الأمونيوم ونترات الأمونيوم والمانيتول واليوريا ، ويوضح الشكل (٧) التركيب الكيميائي لبعض مدرات البول ذات المصدر البتروكيميائي .

مستحضرات أخرى

بالإضافة لما تم ذكره تلعب المواد البتروكيميائية دوراً هاماً في تشييد كثير من المستحضرات الطبية . ومن أمثلة ذلك تدخل المواد البتروكيميائية في صناعة المطهرات ومضادات الفطريات حيث يستخدم كل من الكحول الإيثيلي والأيزوبروبيلي والفورمالدهيد والفينول وحامض البنزوئيك كمطهرات ، أما مضادات الفطريات فيدخل في صناعتها كل من حامض البنزوئيك وحامض السالسيليك والإيثيلين والجلسرين وحامض الخل .

وتستخدم المواد البتروكيميائية في التشييد الكيميائي للفيتامينات مثل فيتامين أ وفيتامين ب-٦ والنياسين والبيرودوكسين .

كذلك تعد البوليمرات المشتقة من مصادر بتروكيميائية ذات استخدامات عديدة في المجال الطبي ، ومن هذه البوليمرات يستخدم البولي إيثيلين جلايكول كمذيب خامل في كثير من الأشكال الصيدلانية للأدوية ومستحضرات التجميل . كما أن مادة بولي كلوريد الفينيل (PVC) يمكن استخدامها في صناعة أجهزة وعبوات المحاليل التعويضية والدم . وفي مجال طب الاسنان يمكن استخدام بعض المواد البتروكيميائية المتبلمرة في عمل قوالب وأسنان صناعية .

فيوروزاميد
(Lasix)

مانيتول
(Osmitrol)

● شكل (٧) الصيغ الكيميائية لبعض مدرات البول ذات المصدر البتروكيميائي .

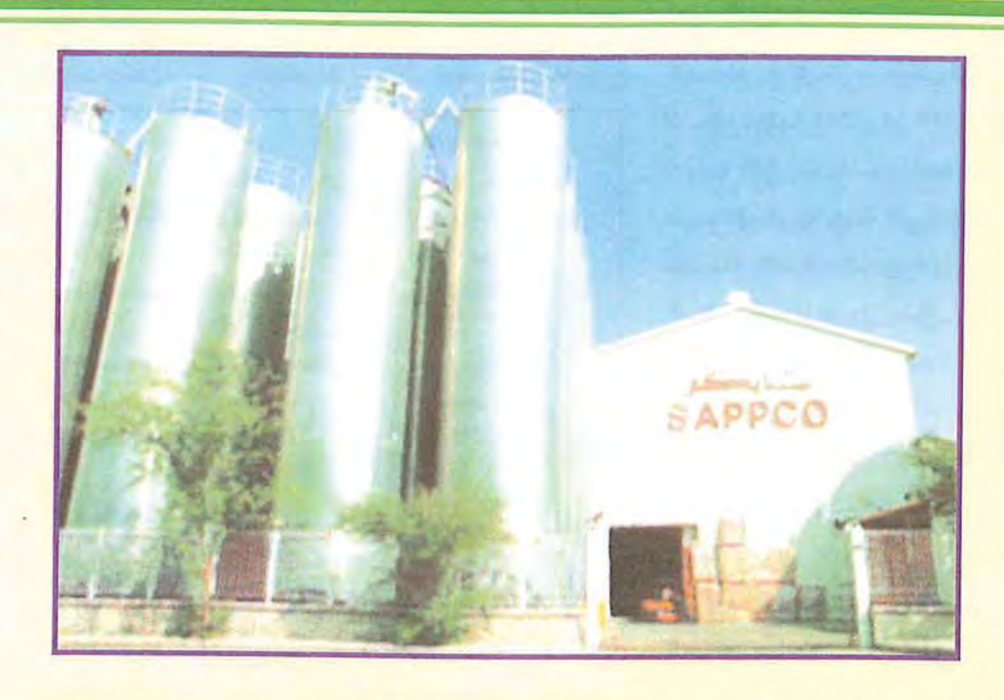
هكسيل كايين
(Cyclaine)

آيزوبيكايين
(Kincaine)

بروكايين
(Novocaine)

بنزوكايين
(Anethesin)

● شكل (٦) الصيغ الكيميائية لبعض أدوية التخدير الموضعي المشيدة من حامض البنزوئيك .



إحصائيات في الصناعات البتروكيميائية بالمملكة

د. إبراهيم محمود النجار

أكدت التطورات التي شهدها العالم على أن الصناعة هي الأساس الذي يعتمد عليه بعد الله في تنمية كافة القطاعات ومجالات الحياة ، كما أكدت هذه التطورات أيضاً على أن الصناعات الكيميائية تمثل محوراً رئيساً في التنمية الصناعية ، فالصناعات المعدنية والورقية والجلدية والنسيجية والزجاجية تحتاج إلى المواد الكيميائية لإنتاج الخامات وتجهيزها وتصنيعها .

ولما كان هدف المملكة الرئيس تحقيق تنمية شاملة عن طريق تنمية كافة القطاعات ومجالات الحياة بصورة تكفل تحقيق أكبر قدر ممكن من التكامل التنموي ، فقد ركزت على تنمية القطاع الصناعي لتحقيق الهدف المذكور .

ولذا فمن الطبيعي أن تركز جهودها في مجال التنمية الصناعية على الصناعات البتروكيميائية ، وذلك لسببين رئيسين هما : ـ

١ ـ إن هذه الصناعات تعد حاضراً ومستقبلاً أهم الصناعات نمواً وتطوراً وتأثيراً على القطاعات الأخرى ، بل على كافة مجالا ت الحياة .

٢ ـ توفر النفط والغاز الطبيعي المصاحب اللذان يمثلان خامات هذه الصناعات ومصدر الطاقة اللازمة لها ، وبالتالي توفر أهم عناصر تكاليف إنتاج المواد البتروكيميائية .

ولم تعتمد المملكة عند تخطيطها لإقامة الصناعات البتروكيميائية الأساس فقط على الميزات النسبية المتاحة من حيث توفر الخامات والطاقة وأسعارها ، وتوفر رأس المال والدعم الذي تقدمه حكومة المملكة للقطاع الصناعي ، ولكنها وفرت لهذه الصناعة المقومات الأخرى التي تكفل نجاحها على المستوى العالمي ، ومن هذه المقومات بناء المشاريع بأحدث طرق التقنية ، وبطاقات إنتاجية ضخمة تكفل ميزة وفرة الإنتاج ، والتعاون الفني والتسويقي مع كبريات الشركات العالمية المشاركة في هذه المشاريع ، وذلك بالإضافة إلى الجهود الكبيرة في مجال تدريب وتأهيل الكوادر الوطنية في المجالات المختلفة .

مشتقات الميثان	مشتقات الإيثان	مشتقات أخرى	فولاذ حديد / معادن
أمونيا	إيثانول	بنزين	كبريت محبحب
ميثان	إيثيلين	بيوتين -١	قضبان تسليح
ميثيل ثالثي بيوتيل الإيثر	ثلاثي كلوريد الإيثيلين .	بولي ستايرين .	حديد إسفنجي
يوريا	إيثيلين جليكول .	ستايرين	كتل حديد صلب
	بولي إيثيلين عالي الكثافة.	بروبين	لفات أسلاك
	بولي إيثيلين منخفض الكثافة الخطي .	غاز البيوتين	غازات
	بولي إيثيلين منخفض الكثافة .	جازولين طبيعي	نيتروجين
	بولي كلوريد الفينيل	وقود	أكسجين
		ديزل	صودا كاوية
		زيت وقود	
		غاز	
		كيروسين	
		غاز البترول المسيّل	
		غاز الميثان	

● جدول (١) المواد الأولية وأنواع الوقود المتوفرة في مدينتي الجبيل وينبع .

الصناعات البتروكيميائية

تمثل الصناعات الثانوية في المملكة ثاني أوسع صناعات محلية بعد الصناعات الأساس التي تشكل منتوجاتها مواد أولية للصناعات الثانوية . وتوفر الصناعات الأساس في كل من مدينتي الجبيل وينبع الصناعيتين حالياً أكثر من ٣٥ نوعاً من المواد الأولية التي يمكن إستخدامها لإنتاج آلاف السلع الإستهلاكية التي تتراوح من المواد البسيطة كالأسلاك الحديدية وأغطية الأطعمة البلاستيكية (البولي إيثيلين) إلى الأجزاء الحساسة في ماكينات قوالب القطع البلاستيكية بالحقن التي تصنع من أنواع خاصة من البلاستيك ، ويوضح الجدول (١) أهم أنواع المواد الأولية اللازمة للعديد من الصناعات الثانوية وكذلك أنواع الوقود المتوفرة في مدينتي الجبيل وينبع الصناعيتين .

وتحتل المملكة مركزاً مرموقاً بين دول مجلس التعاون الخليجي في إنتاج المواد البتروكيميائية الأساس والوسطية والنهائية المنتجة . فقد كان إنتاج المملكة لعام ١٩٩٢م من هذه المواد أكثر من ٩٠٪ من إنتاج دول

الدول المنتجة	المادة المصنعة					
	أساس		وسيطة		نهائي	
	المادة	الانتاج	المادة	الانتاج	المادة	الانتاج
المملكة	إيثيلين	٢٣٤٠,٠	ثنائي كلوريد إيثيلين	٥٦١,٠	بولي ايثيلين بأنواعه	١٢٠٠,٠
قطر	"	٣٣٢,٧	"	–	"	١٨٤,٣
إجمالي دول المجلس	"	٢٦٧٢,٧	"	٥٦١,٠	"	١٣٨٤,٣
المملكة	ميثانول	٢٢٦٤,٠	إيثيلين جلايكول	٧٦٢,١	بولي كلوريد فينيل	٢٧٤,١
البحرين	"	٤١٣,٧	"	–	"	–
إجمالي دول المجلس	"	٢٦٧٧,٧	"	٧٦٢,١	"	٢٧٤,١
المملكة	إيثانول	٣٠٧,٠	ستايرين	٣٨٥,٠	بولي ستايرين	١١٣,٥
إجمالي دول المجلس	"	٣٠٧,٠	"	٣٨٥,٠	"	١١٣,٥
المملكة	بيوتان	٤٤,٩	أحادي كلوريد الفينيل	٣٢٠,٧	ميلامين	١٩,٤
إجمالي دول المجلس	"	٤٤,٩	"	٣٢٠,٧	"	١٩,٤
المملكة	–	–	–	–	ميثيل ثالثي بيوتيل الإيثر (MTBE)	٤٧٠,٠
إجمالي دول المجلس	–	–	–	–	"	٤٧٠,٤

● جدول (٢) إنتاج المواد البتروكيميائية (الأساس ، الوسيطة ، النهائية) بدول مجلس التعاون لعام ١٩٩٢م (الف طن متري) .

المجلس ، بل إن المملكة في كثير من الأحيان كانت المنتج الوحيد لبعض هذه المواد في منطقة الخليج ، جدول (٢) .

وتمثل شركة سابك والشركات التابعة لها القاعدة الكبيرة للصناعات البتروكيميائية في المملكة ـ بل في دول الخليج ـ حيث تنتج هذه الشركة الكثير من المنتجات الأساس والوسطية والنهائية . ويوضح الجدول (٣) الطاقة التصميمية ومشروعات التوسعة لصناعة هذه المواد . كما يوضح جدول (٤) تطور الإنتاج خلال الفترة من عام ١٩٨٩ إلى عام ١٩٩٢م .

اسم المنتج / السنوات	١٩٨٩	١٩٩٠	١٩٩١	١٩٩٢
الإيثيلين	٢١١٤	٢٢١٢	٢٢٢٠	٢٣٤٠
الميثانول	١٥٧٢	١٥٣٥	١٤٩٣	٢٢٦٤
الإيثانول	٢٧٠	٢٧٦	٢٩٣	٣٠٧
البيوتان	٣١	٣٢	٤٤,٥	٤٤,٩
ثنائي كلوريد الإيثيلين	٤٨٤	٥٥٤	٤٩٠	٥٦١
إيثيلين جلايكول	٦٤٩	٦٨٠	٧١٣,٥	٧٦٢,١
الستايرين	٣٧٣	٣٢٣	٣٣٥	٣٨٥
أحادي كلوريد الفينيل	٣٠٧	٢٩٦	٢٩٣,١	٣٢٠,٧
البولي إيثيلين بأنواعه	٩٢١	١٠٩٣	١١٦٥	١٢٠٠
بولي كلوريد الفينيل	١٩٦	٢٠٣,٦	١٩٤,٥	٢٧٤,١
بولي ستايرين	٦٧	٩٧,١	٩٩,٧	١١٣,٥
ميثيل ثالثي بيوتيل الإيثر	١٣٥	٤٥٠	٥٥٠	٤٧٠,٠
الميلامين	١٩	٢٠,٩	١٨,٢	١٩,٤

● جدول (٤) إنتاج شركة سابك من المواد البتروكيميائية خلال السنوات ١٩٨٩ - ١٩٩٢م (ألف طن متري)

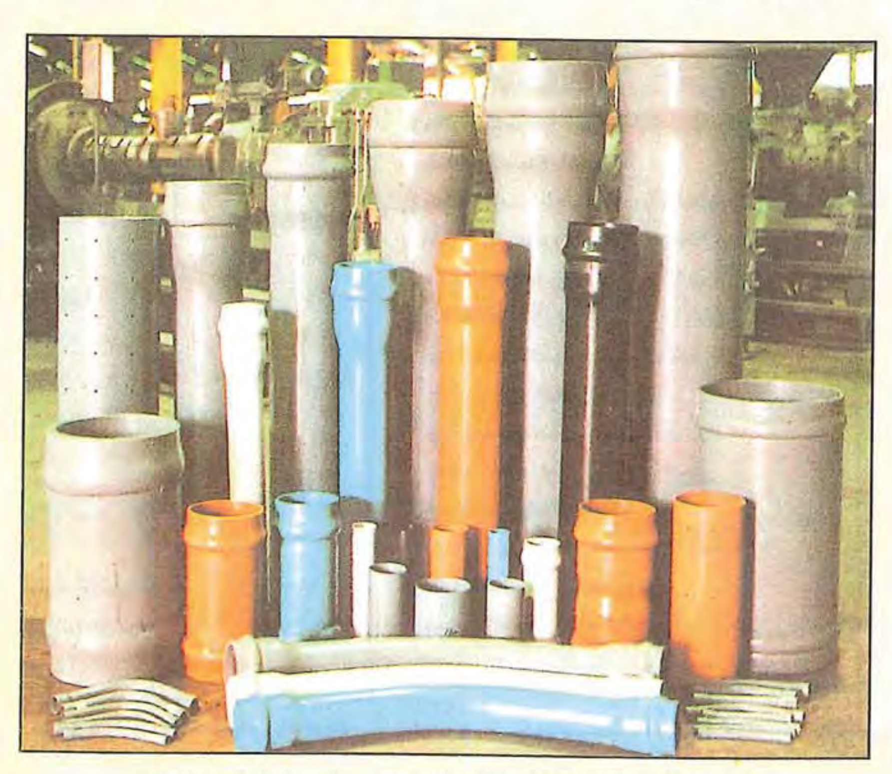
وقد بدأت سابك بالتصدير لمنتجاتها البتروكيميائية إضافة إلى تغذيتها للسوق المحلية لهذه المنتجات ، ويوضح الجدول (٥) مبيعات أهم المنتجات المنتجة بالشركة في السوق المحلي والعالمي .

اسم المنتج	الطاقات التصميمية ١٩٩٢م	مشروعات التوسعة
إيثيلين	٢١٩٤	٥٠٠
إيثيلين جلايكول	٦٤٥	٣٣٠
ثنائي كلوريد الإيثيلين	٥٦٠	–
ستايرين	٣٦٠	١٠٠
إيثانول صناعي خام	٣٠٠	–
أحادي كلوريد الفينيل	٣٠٠	–
بروبيلين	–	٣٠٠
بوتادايئين	–	١٠٠
بنزين	–	٧٠
بولي إيثيلين بأنواعه	١٠٠٤	١٤٠
بولي كلوريد الفينيل	٣٠٠	–
بولي ستايرين	١٠٠	–
بولي بروبيلين	–	٢٠٠
ميلامين	٢٠	–
صودا كاوية	٤٥٠	٢٢٥
ميثانول	٢٠٥٠	–
ميثيل ثالثي بيوتيل الإيثر	٥٠٠	١٤٠٠

● جدول (٣) الطاقات التصميمية القائمة وتحت التنفيذ للمنتجات البتروكيميائية في شركة سابك لعام ١٩٩٢م (ألف طن متري).

الصناعات التحويلية

فتح وجود المواد البترولية الخام بكميات وافرة آفاقاً عديدة لكثير من الصناعات



● أنابيب مختلفة من كلوريد الفينيل (PVC) المنتجة بإحدى المصانع التابعة لشركة سابك .

التحـويلية البتروكيميـائية في منطقـة الخليج. وقـد تمثل ذلك في وجـود استثمارات ضـخمـة لتلك الصناعات في المنطقة للعديد من الشركات الـوطنيـة . ويـوضح الجدول (٦) البنيـة الهيكليـة للصناعـات البتروكيميـائية بـدول مجلس التعـاون لدول الخليج العـربية . وقـد دعم تصنيع المنتجـات الأساس والـوسيطة في التخطيط لصنـاعـة الكثير من المنتجـات النهـائيـة، وقـد تـم بـالفعل تشييـد كثير من المصـانع ذات العلاقـة ، كما يجري التخطيط لبعضـها ، شكل(١).

وتمثل دول المجلس قائمة الـدول العربية في صنـاعة المنتجـات البتروكيميائيـة ، ورغم ذلك تعد هـذه النسبة قليلة جـداً على المستوى العـالمي حيـث تتراوح الطـاقـة التصميميـة للمنتجـات البتروكيميـائيـة المنشأة بـدول المجلس بين ٨,٠٪ إلى ١٠,٥٪ مـن الإنتـاج العالمي ، جـدول (٧) . أما الإنتـاج الفعلي لتلك المنتجـات بـدول المجلس فيتراوح بين ١٪ إلى



● شكل (١) المنتجات البتروكيميائية في دول مجلس التعاون لدول الخليج العربية .

اسم المنتج	المبيعات المحلية	الصادرات
ميثانول	١٦٣,٢	١٤٣٣,١
ميلامين	–	٢٠,٨
كلوريد الفينيل الأحادي	–	١٠٦,٤
بولي كلوريد الفينيل	٨٧,٨	١١٥,٨
البولي إيثيلين	٨٤,٤	١٠٠٨,٥
إيثيلين جلايكول	٦,٤	٨٣٣,٥
بروبيلين	–	١٦,٦
إيثيلين	١١٤,٣	١٨٢,٤
البولي ستايرين	٢٠,٣	٧٣,١
بيوتين –١	٣١,٨	–
إيثانول صناعي	–	٢٨٤,٧
ستايرين	٩٥,٠	٢٥٧,١
ثنائي كلوريد الإيثيلين	٢٤٦,٦	٣٣٦,٤
ميثيل ثالثي بيوتيل الإيثر	–	٤٢٩,٣
صودا كاوية	١٧,٩	٤٠٠,٥

● جـدول (٥) المبيعات المحلية والصادرات لمنتجات سابك البتروكيميائية لعام ١٩٩٠م (ألف طن متري) .

اسم المنتج	عدد الشركات	إجمالي رأس المال المستثمر (مليون دولار أمريكي)
منتجات كيميائية أساسية (غازات صناعية)	٥٦	٢٢٤٢,٥
منتجات كيميائية أساسية (كيميائيات أخرى)	٢٣	٨٣٠,٥
صناعة الأسمدة والمبيدات	٣٧	١٠٤٤,٦
صناعة اللدائن الصناعية ومواد البلاستيك	٢٠	٥٢٦٩,٣
صناعة الدهانات، والورنيش ، والطلاء	٦١	١٤٤,٩
صناعة الأدوية ، والمستلزمات الطبية	٣٥	١٢٤,٥
صناعة الصابون ، والمنظفات ، والعطور	٦٥	١٩٨,١
صناعة مواد كيميائية لم تذكرسابقاً	٦٤	٢٨١,٥
صناعة تكرير البترول	١٦	٦٣٩٣,١
صناعة المنتجات المتنوعة للبترول ، والفحم	٥٦	٣٨٧,٧
صناعة الإطارات الداخلية والخارجية	١٣	١٦,٦
صناعة منتجات المطاط المختلفة	١٠	١٥,٦
صناعة أكياس البلاستيك ، ومواد التعبئة	١١٩	٣٥٦
صناعة منتجات الفايبر جلاس	١١٨	١٦٠,٤
صناعة الأنابيب البلاستيكية ، والمواد المنزلية	١٢٧	٤٢٢,٨
صناعة الأسفنج الصناعي ، ومنتجات أخرى	٨٣	٢٩٨,٠
الإجمـــــالي	٩١٣	١٨٣٨٧

● جـدول (٦) البنية الهيكلية للصناعات الكيميائية والبتروكيميائية بدول مجلس التعاون لدول الخليج العربية لعام ١٩٩١م .

اسم المادة / بيان	الطاقة التصميمية العالميـــة	الطاقة التصميمية للدول العربية	الطاقة التصميمية لدول مجلس التعاون	نسبة الدول العربية إلى العالم ٪	نسبة دول مجلس التعاون إلى العالم ٪
إيثيلين	٧٣٣٢٢,٠	٣٢٠٠,٠٠	٢٦٠٠,٠	٤,٤	٣,٥
بروبلين	٤١٣٨٧,٠	١٧٠,٠	–	٠,٠٤	–
بنزين	٣٢٠٢٨,٠	٤١٥,٠	٢٩٥,٠	١,٣	٠,٩
إيثيل بنزين	١٩٧٩٦,٠	٤٢٠,٠	٤٢٠,٠	٢,١	٢,١
ميثانول	٢٣٥٨٠,٧	٣٢٣٠,٠	٢٤٧٠,٠	١٣,٧	١٠,٥
ثنائي كلوريد الإيثيلين	٣٦٤٠٦,٠	١٣٠٦,٠	٨١٠,٠	٣,٦	٢,٢
الإيثيلين جلايكول	٩٠٨٢,٠	٧٩٢,٠	٧٤٠,٠	٨,٧	٨,٢
أكسيد الإيثيلين	٩٩٤٥,٠	٥٨٥,٠	٥٥٥,٠	٥,٩	٥,٦
أحادي كلوريد الفينيل	٢٣٣٣١,٠	٥٩٥,٠	٣٠٠,٠	٢,٦	١,٣
ستايرين	١٧٢٢٣,٠	٤٠٠,٠	٤٠٠,٠	٢,٣	٢,٣
بولي إيثيلين	٤١٣٠٨,٠	١٤٤٤,٠	١٣٠٦,٠	٣,٥	٣,٢
بولي كلوريد الفينيل	٢٣٥٤٥,٥	٥٦٠,٠	٣٠٠,٠	٢,٤	١,٣
بولي ستايرين	١٢١١١,٠	١٤٤,٠	١٠٠,٠	١,٢	٠,٨
ميثيل ثالثي بيوتيل الإيثر	١٣٨٢٨,٠	٥٨٠,٠	٥٨٠,٠	٤,٢	٤,٢

● جـدول (٧) الطاقة التصميمة لأهم المنتجات البتروكيميائيـــة في العالـــم والدول العربية وفي دول مجلس التعاون لدول الخليج العربية .

اسم المادة / بيان	الإنتاج العالمي	إنتاج الدول العربية	إنتاج دول مجلس التعاون	نسبة الدول العربية إلى العالم ٪	نسبة دول مجلس التعاون إلى العالم ٪
إيثيلين	٦١١٣٥٠,٠	٢٨٩٩,٠	٢٥١٩,٠	٤,٧	٤,١
بروبلين	٣٢٧٥١,١	٨٠,٠	–	٠,٠٢	–
بنزين	٢٢٩٤٥,٠	٣٧٠,٥	٢٨٠,٠	١,٦	١,٢
إيثيل بنزين	١٦٥٢٣,٥	٤٢٠,٠	٤٢٠,٠	٢,٥	٢,٥
ميثانول	٢٠٠٨٠,٨	٢٨١٩,٠	٢٢١٠,٠	١٤,٠	١١,٠
ثنائي كلوريد الإيثيلين	٣٠٢٨٤,٢	١١٥٥,٥	٨٠٠,٠	٣,٨	٢,٦
الإيثيلين جلايكول	٦٨٠٩,٥	٧٠٠,٠	٧٠٠,٠	١٠,٣	١٠,٣
أكسيد الإيثيلين	٨٣٧١,٥	٦٢١,٠	٦٢١,٠	٧,٤	٧,٤
أحادي كلوريد الفينيل	١٨٩٤٨,٩	٥١٤,٩	٣٠٠,٠	٢,٧	١,٦
ستايرين	١٤٥٤٣,٨	٣٦٠,٠	٣٦٠,٠	٢,٥	٢,٥
بولي إيثيلين	٣٣٤٥٣,٥	١٣٠٢,٠	١١٩٧,٠	٣,٩	٣,٦
بولي كلوريد الفينيل	١٨٤٠٧,٥	٤٨٧,٠	٢٧٥,٠	٢,٦	١,٥
بولي ستايرين	٩٤٦١,٨	٩٠,٥	٩٠,٥	١,٠	١,٠
ميثيل ثالثي بيوتيل الإيثر	١٠٦٥١,٠	٥٥٠,٠	٥٥٠,٠	٥,٢	٥,٢

● جـدول (٨) الإنتاج الفعلي لأهم المنتجات البتروكيميائية في العالم والدول العربية ودول مجلس التعاون لدول الخليج العربية ١٩٩٢م .

١١٪ من الإنتاج العالمي ، جدول (٨) .

وخلاصة القول لايزال هـناك مجال كبير للتوسع في الصنـاعات البتروكيميائيـة بدول المجلس لدول الخليج العـربية خاصـة المملكة العربيـة السعوديــة لما لهـا مـن ثقـل فـي الإنتـاج العـالمي للمـــادة الخـــام (البترول والغاز) .

فإذا ألقينـــا نظـــرة إلى احتيـــاطي النفط والغاز الطبيعي في الصفيحة العـربية نجد أنه يعـادل ٦٥٪ من إنتاج النفط العـالمي و ٣٠٪ من إنتاج الغاز ، حيث يـأتي أغلب هذا الإنتاج من المملكة .

وعليـه فليـس غـريبـاً أن تتـــوسع دول المنطقة خـاصة المملكة العـربية السعـودية في هـذا المجال الحيـوي لتـوفـر البنية الهيكليـة الـلازمـة والخبرة الفنيـــة التي وصلت إليهـا الشركات القـائمة خـاصة الشركـات التابعـة لسابـك . ولاتزال المنطقـة إن شاء اللـه واعدة بـالخير في هذا المجـال . وممـا يزيـد ضرورة التوسع في هذا المجال أن دول المنطقة تستورد الكثير من المواد البتروكيميـائية المصنعـة مثل الخيـوط الصنـاعيـة ، المطـاط وبعض أنـواع البـــلاستيك ، كما أن حـــاجتهـا للمنتجــات البتروكيميائية المصنعة محليـاً في تزايد مطرد إذا أخذنا في الاعتبار أن المنطقـة العربية يمكن أن تتـوسـع في المجال الـزراعي ولـذلك فهي في أمس الحاجة إلى أسمدة خـاصة النيتروجينية منها . هـذا غير حاجتها إلى المبيدات بأنـواعها والأدويـــة وغيرهـا من المواد المصـــنعة من البتروكيميائيات .

* المصدر : الجداول والشكل في هذا المقـال مأخوذة من كتاب : صنـاعة البتروكيميـائيات في دول مجلس التعـاون لـدول الخليج العـــربيـة » منظمـة الخليج للاستشارات الصناعية » مارس ١٩٩٤م .



جهاز الكروماتوجرافيا الغازية المقترن مع طيف الكتلة



إعداد : د . عدلي فضل العطار



حققت الكيمياء التحليلية بوساطة جهاز الكروماتوجرافيا الغازية المقترن مع طيف الكتلة (Gas Chromatograph - Mass Spectrometer - "GC - MS") قفزة هائلة في عالم التحاليل . ويعد هذا الجهاز من أحدث الأجهزة الكيميائية وأفضلها ، لدقته العالية جداً وسرعته الفائقة ، لذا فإنه يحتل مكاناً مرموقاً في جميع مجالات التحاليل ، حيث لا تخلو منه معظم مراكز البحوث في الجامعات العالمية والمستشفيات التخصصية إضافة إلى العديد من المختبرات المتخصصة .

يجمع جهاز (GC - MS) بين مزايا جهازي الكروماتوجرافيا الغازية(GC) وطيف الكتلة (MS) ، ورغم أن هذين الجهازين يعملان تحت ضغطين مختلفين فقد أمكن التغلب على مشكلات هذا الاختلاف بإضافة وصلة مشتركة (Interface) ـ تسمى أحياناً خط النقل (Transfer-Line) ـ تصل بين الجهازين .

تطبيقات الجهاز

يعد جهاز الـ GC- MS من أهم الأجهزة الحديثة المستخدمة في التعرف وتقدير المركبات العضوية والعضو معدنية المتطايرة ، القطبية وغير القطبية التي يتراوح وزنها الجزئي بين ٤ إلى ١٠٠٠ وحدة وزنية ذرية ، وبحساسية ودقة عالية جداً تصل من حدود النانوجرام (10^{-9} جم) إلى البيكوجرام (10^{-12} جم) .

يستخدم الجهاز في جميع أنواع التحليل الكيفي والنوعي للمواد العضوية وغير العضوية .... والكيمياء الصيدلانية ، وفي البحث الجنائي وتحليل المياه في المقاييس والمواصفات والجودة النوعية لمعرفة الغش في البضائع ، وفي بحوث التطوير الصناعي .

أجزاء الجهاز

يتألف الـ (GC-MS) ، شكل (١) ، من الأجزاء التالية :ـ

١ـ جهاز الـ GC

يعمل هذا الجهاز عند الضغط الجوي العادي (٧٦٠ ملم زئبق) ، ويشترط في هذه الحالة استخدام غاز الهيليوم كغاز حامل لسهولة حركته وعدم تفاعله مع المواد المراد تحليلها .

ويستخدم هذا الجهاز العمود المعبأ (Packed Column) أو العمود الشعري (Capillary Column) . إلا إنه يفضل العمود الشعري لميزاته الحسنة ، التي من أهمها أن كمية المادة المستخدمة فيه قليلة جداً . كذلك لايشترط في هذا الجهاز وجود مقدر (Detector) لأن جهاز الـ (MS) يعد هو المقدر في الجهاز الجديد (GC-MS) .

٢ـ جهاز الـ MS

يعمل هذا الجهاز بمحلل من النوع الرباعي الأقطاب (Quadrupole) .

٣ـ الوصلة المشتركة

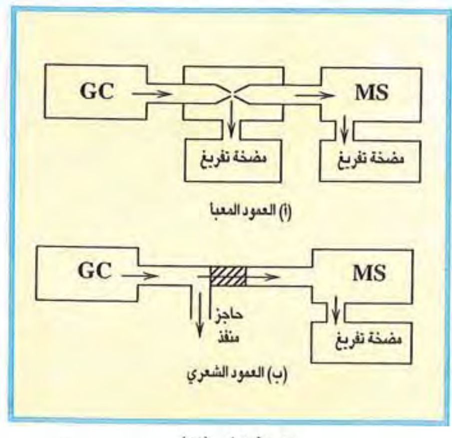
يعد هذا الجزء هو الجديد والمهم في ربط الجهازين معاً . تصل الوصلة ـ وطولها ١٠ إلى ١٥ سم ـ جهاز الـ GC بجهاز الـ MS ، وهي تبدأ عند نهاية العمود الموجود في الـ GC وتتصل بغرفة التأين في جهاز الـ MS .

تعمل الوصلة في درجة حرارة عالية تصل إلى ٣٥٠°م ، ويتم التحكم فيها عن طريق الحاسب الآلي لتكون ثابتة وتسمح بانتقال المادة المراد تحليلها من العمود إلى

GC — MS — DS

جهاز الكروماتوجرافيا الغازية — جهاز طيف الكتلة — حاسب آلي — الطابعة (المسجل)

● شكل (١) .



● شكل (٢) .

غرفة التأين الغازية . وتغلف الوصلة من الخارج بعازل كي لا تنتقل الحرارة إلى مستخدم الجهاز .

يعتمد نوع الوصلة على العمود المستخدم ، ففي جهاز الـ GC المستخدم فيه العمود المعبأ فإن الوصلة يجب أن ترتبط بمضخة إضافية لخفض الضغط ، بينما لا يشترط وجود المضخة في حالة استخدام العمود الشعري ، شكل (٢) ، بل وجود حاجز منفذ للعينات (Barrier Permeable).

٤ ـ الحاسب الآلي (Data System-DS)

يتكون هذا الجزء من حاسب آلي ضخم يتضمن مكتبة مسجلة تحتوي على مخططات طيفية من عشرة آلاف إلى ثلاثين ألف مركب معلوم . ولأهمية هذا الجزء يطلق على جهاز الـ GC-MS أحياناً اسم آخر يتضمن وجود الحاسب الآلي مثل جهاز الـ (GC/MS/DS) . ويساعد الـ DS في التحكم ، بالجهاز ، واختيار طريقة العمل ، ودرجات الحرارة المطلوبة لكل تجربة ، ومقارنة العينة قيد الدراسة بالعينات المحتملة الموجودة ضمن مكتبة الـ DS .

٥ ـ الطابعة أو الراسمة (Printer - Plotter)

يشترط في الطابعة القدرة على رسم النتائج من جهازي الـ GC والـ MS وطباعتها .

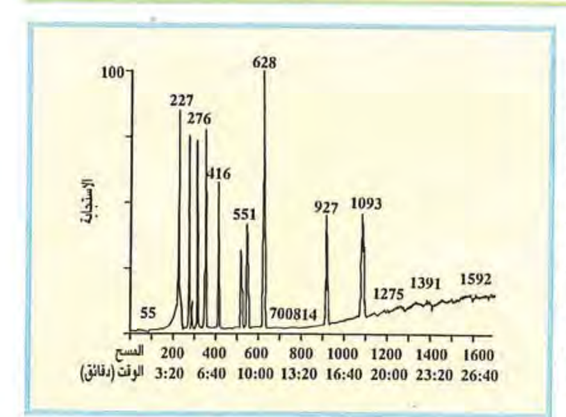
كيفية عمل الجهاز

يتم حقن المركب أو خليط المركبات بوساطة إبرة الحقن (Syringe) في جهاز الـ GC حيث تخرج منه الأيونات عبر الوصلة إلى جهاز الـ MS ليتم تحويلها ومن ثم تمر على المضخم الإلكتروني (Electron Multiplier) والحاسب الآلي لرسمها ، شكل (٣) ، وبعد حوالي نصف ساعة يمكن الحصول على كروماتوجرام ، شكل (٤) ، يتم بوساطة الحاسب الآلي حيث يظهر مسح سريع قابل للإعادة مقداره ألف وستمائة مسح (1600 MS scans) .

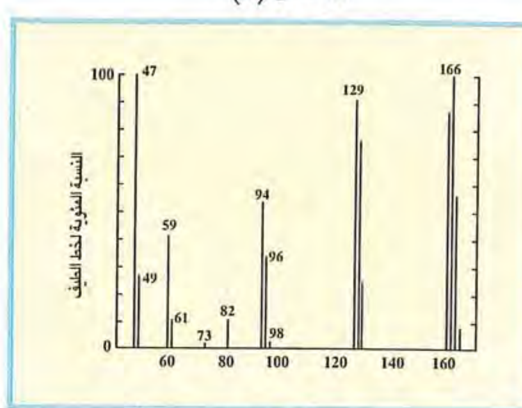
تمثل كل سن (Peak) في الشكل (٤) مركباً منفصلاً من الخليط المستخدم ، فعلى سبيل المثال يمكن تكبير السن للمركب ٩٢٧ للحصول على معلومات مفصلة عن طيف كتلته ، شكل(٥) ، وبمقارنة هذه المعلومات مع المخططات الطبيعية الموجودة بالحاسب الآلي ، يمكن القول إن المركب للسن (٩٢٧) هو رابع كلور الإيثيلين (Tetrachloroethylene) ذو الوزن الجزيئي ١٦٤ الذي يمكن كتابته $(^{12}C_2{}^{35}Cl_4)$ حسب نظير الكلور ٣٥ أو $(^{12}C_2{}^{37}Cl_4)$ حسب نظير الكلور ٣٧ .

يوضح الشكل (٥) أن نسبة نظير الكلور ٣٥ تبلغ ثلاثة أضعاف نسبة النظير ٣٧ . وبهذا يمكن فصل خليط المركبات والتعرف عليها بدقة متناهية .

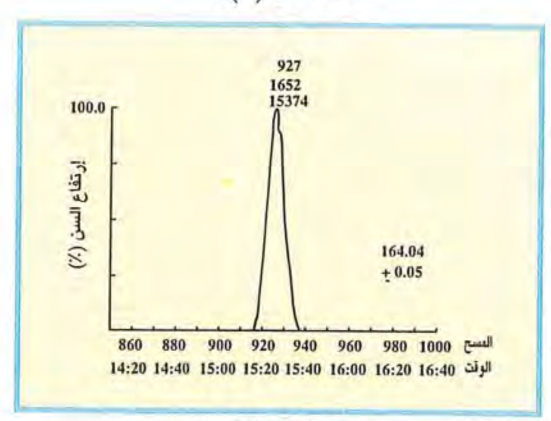
ويمكن تقدير تركيز كل مركب على حدة بوساطة الحاسب الآلي حيث يمكن اختيار الأيون المراد تعيين تركيزه (مثلاً الأيون ١٦٤) برسم منحنى الأيون ، شكل (٦) ، وذلك بإيجاد مساحتة ومن ثم تحويل هذه المساحة بوساطة الحاسب الآلي إلى تركيز في العينة الرئيسة التي تم حقنها في الجهاز .



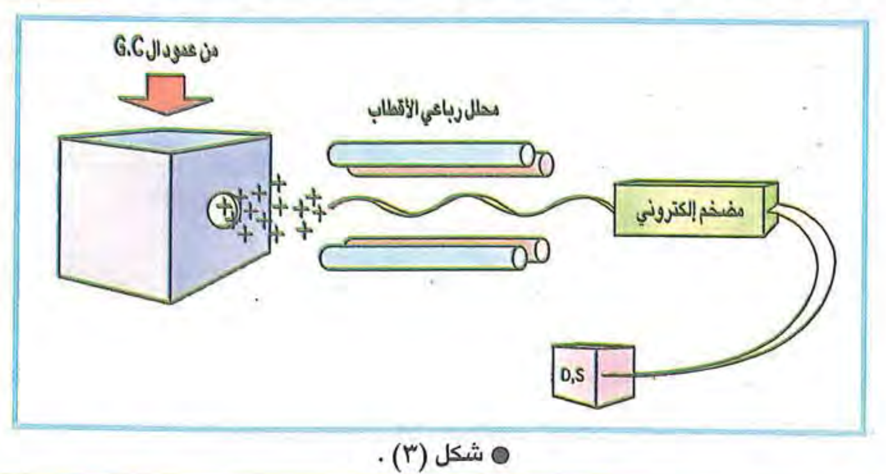
● شكل (٤) .



● شكل (٥) .



● شكل (٦) .



● شكل (٣) .

مصطلحات علمية (*)

● مُلْصَق **Adherend**

جسم مجتذب إلى آخر بواسطة مادة لاصقة .

● إلتصاق **Adhesion**

ميل مادة إلى الإلتصاق بمادة أخرى ، بفعل قوى ما بين الجزئيات .

● مادة لاصقة (لاصق) **Adhesive**

مادة تستخدم لربط مادتين صلبتين أو أكثر لكي تصبح قطعة واحدة . مثالها الراتنجات والفورمالدهيد والأسمنت والغراء ومستحلبات بولي الفينيل الراتنجية وغيرها .

● ترابط باللصق **Adhesive Bonding**

تثبيت جسمين صلبين أو أكثر معاً بإستعمال مادة لاصقة مثل الغراء أو الأسمنت وغيرها .

● عامل إرغاء **Blowing Agent**

مادة كيميائية تضاف إلى اللدائن والمطاط ، تنبعث منها غازات خاملة عند التسخين ، مما يجعل تركيب الراتنج خلوياً .

● كسوة **Coating**

أية مادة تكوِّن غشاءً متصلاً على سطح ما وفق عملية فيزيائية أو كيميائية ومن أمثلتها الدهانات .

● غرواني **Colloid**

طور منظومة غروانية مشكّل من دقائق ذات أبعاد تتراوح بين ١٠ ـ ١٠٠٠٠ أنغستروم (١ ـ ١٠٠٠ نانوميتر) ومبعثر في طور مختلف .

● ترابط متقاطع **Cross - Linking**

تكوين روابط كيميائية بين السلاسل الجزيئية للبوليمرات .

● عامل تقسية **Curing agent**

مركب كيميائي يتفاعل مع بوليمر راتنجي لتقسيته ، مثل الأمينات أو البلاماءات التي تتفاعل مع الإيبوكسيدات لتقسيتها .

● طلاء مستحلب **Emulsion Paint**

طلاء أو دهان على شكل مستحلب مكون من مادة رابطة (زيت أو راتنج أو لاتكس وما شابه ذلك) في الماء .

● مادة باسطة أو باسط **Extender**

مادة كيميائية تستخدم لتمديد أو بسط أو تغيير خصائص الراتنجات والخزفيات والدهانات والمطاط والمواد اللاصقة وغيرها .

● ألياف **Fibers**

شعيرات فائقة الطول ، اصطناعية أو طبيعية ، مرنة ومتماسكة ، تغزل منها الخيوط المستخدمة في نسج الأقمشة .

● مادة مالئة (معجون) **Filler**

١ ـ مادة خاملة تضاف للدهانات أو المواد اللاصقة أو المبيدات الحشرية وغيرها من المواد لتعديل خصائصها ولتحسين جودتها .

٢ ـ مادة تستخدم لسد ثقوب في الخشب أو الجص أو غيرها من السطوح ، قبل وضع طبقة تغطية مثل الطلاء أو الورنيش .

● إرغاء **Foaming**

أي إسلوب من الأساليب المختلفة والذي يدخل بواسطته هواء أو غاز في مادة سائلة أو صلبة لإنتاج مادة رغوية .

● بوليمر متجانس **Homopolymer**

بوليمر يتشكل من عدد من المونمرات الوحيدة ومثاله بولي الإيثيلين الذي يتشكل ببلمرة الإيثيلين .

● لَثَى أوعصارة لاتكس **Latex**

سائل غرواني لبني يدخل في مكوناته مطاط أو مادة لدنة صنعية معلقة في الماء .

● دهان (طلاء) **Paint**

خليط خضاب وسائل مذيب ، مثل الزيت أو الماء أو مذيب عضوي ، يكون سائلاً أو عجينة أو بودرة يطلى بها السطح لإعطائه كسوة لاصقة تضفي عليه لوناً ، وتؤمن وقايته في كثير من الأحيان .

● حامل الدهان **Paint Vehicle**

المكون السائل للدهان ويتألف من مذيب طيار أو مرقق (مخفف) ومركب مكون لغشاء رقيق .

● لدائن **Plastics**

مواد متبلمرة تكون عادة عضوية ذوات أوزان جزئية كبيرة يمكن تشكيلها بالإنسياب ، تشير عادة إلى المنتجات النهائية التي تشتمل على المواد المالئة والملدنات ومواد التثبيت . من أمثلته بولي كلوريد الفينيل وبولي الإيثيلين وغيرها .

● راتنج **Resin**

أي واحد من صنف المنتجات العضوية الصلبة أو شبه الصلبة ذات المنشأ الطبيعي أو التركيبي ، والتي ليس لها درجة انصهار محددة ، ولها عموماً وزن جزيئي مرتفع .

● تصلب **Setting**

تصلّب المادة اللاصقة بواسطة عمليات فيزيائية أو كيميائية .

---

* المصدر :

معجم مصطلحات العلم والتكنولوجيا (معهد الانماء العربي) .



مسابقة العدد

« عائلة الرياضي »

أبوين « فهد وعبد الله » وإبنين « طارق وفيصل » كل واحد منهم يمارس تمارين رياضية في يومين معينين خلال الفترة من السبت إلى الجمعة ، وذلك على النحو التالي :

١ ـ يمارس فهد تمارين اليوم الثاني بعد خمسة أيام من تمارين اليوم الأول .

٢ ـ يمارس عبد الله تمارين اليوم الثاني بعد أربعة أيام من تمارين اليوم الأول .

٣ ـ يمارس طارق تمارين اليوم الثاني بعد ثلاثة أيام من تمارين اليوم الأول .

٤ ـ يمارس فيصل تمارين اليوم الثاني بعد يومين من تمارين اليوم الأول .

٥ ـ عائلة الرياضي (مكونة من أب وإبن) تمارس التمارين الرياضية في نفس اليوم مرة واحدة خلال الفترة (أسبوع) .

٦ ـ هناك شخص واحد يمارس التمارين الرياضية في كل يوم من الأيام الباقية . **فمن هما عائلتا الرياضي ؟**

أعزاءنا القراء

إذا استطعتم معرفة الإجابة على مسابقة « عائلة الرياضي » فأرسلوا إجاباتكم على عنوان المجلة مع التقيد بما يأتي :ـ

١ـ ترفق طريقة الحل مع الإجابة .

٢ـ تكتب الإجابة وطريقة الحل بشكل واضح ومقروء .

٣ـ يوضع عنوان المرسل كاملاً .

٤ـ آخر موعد لاستلام الحل هو ١٥/٩/١٤١٥هـ .

سوف يتم السحب على الإجابات الصحيحة التي تحتوي على طريقة الحل ، وسيمنح ثلاثة من أصحاب الإجابة الصحيحة جوائز قيمة ، كما سيتم نشر أسمائهم مع الحل في العدد المقبل إن شاء الله .

حـل مسابقة العـدد الثلاثـين

« الوظيفـة »

لحل المسابقة ولتسهيل خطوات الحل نقوم بعمل الشكل التالي : ـ

	ي	ف	ع	د
م				
خ				
ط				
ر				

بحيث تمثل الحروف التالي : ـ

م ـ مؤهل دراسي — ي ـ يوسف
خ ـ خبرة عملية — ف ـ فهد
ط ـ إجادة الطباعة — ع ـ عمر
ر ـ رخصة قيادة — د ـ عياد

ثم نقوم بوضع عـلامة (×) للشخص الذي يتوفر لديه الشرط في المربـع المقابل ونضع العلامة (ـ) في حالـة عدم توفر الشرط في المربع المقابل .

من المعطيات في ٤ ، ٥

	ي	ف	ع	د
م				
خ				
ط		×	×	
ر				×

من المعطيات في ٢ ، ٣

هناك أربع إحتمالات هي : ـ

(١)

	ي	ف	ع	د
م	×	×		
خ			×	×
ط		×	×	
ر				×

(٢)

	ي	ف	ع	د
م	×	×		
خ			–	–
ط		×	×	
ر				×

(٣)

	ي	ف	ع	د
م	–	–		
خ			×	×
ط		×	×	
ر				×

(٤)

	ي	ف	ع	د
م	–	–		
خ			–	–
ط		×	×	
ر				×

الإحتمال الرابع يمكن إلغاؤه لأنه لا يوجد أحد من الأشخاص الأربعة لديه مؤهل دراسي وخبرة عملية .

وعلى ذلك ومن المعطيات في (١) وبإضافة علامة (ـ) للإحتمالات (١) و (٢) و (٣) تكون النتيجة كالتالي : ـ

(١)

	ي	ف	ع	د
م	×	×	–	
خ		–	×	×
ط	–	×	×	–
ر			–	×

(٢)

	ي	ف	ع	د
م	×	×		
خ			–	–
ط	–	×	×	
ر				×

(٣)

	ي	ف	ع	د
م	–	–		
خ		–	×	×
ط		×	×	–
ر			–	×

ومن المعطيات في (١) كذلك يمكن إضافة علامة (×) للإحتمالات (١) و (٢) و (٣) بحيث تكون النتيجة كالتالي : ـ

(١)

	ي	ف	ع	د
م	×	×	−	
خ		−	×	×
ط	−	×	×	−
ر		×	−	×

(٢)

	ي	ف	ع	د
م	×	×		
خ		×	−	−
ط	−	×	×	
ر				×

(٣)

	ي	ف	ع	د
م	−	−		×
خ		−	×	×
ط		×	×	−
ر			−	×

وعندما نضع علامة (ـ) إلى الإحتمالات الثلاثة أعلاه بناء على المعطيات في (١) نخرج بالإحتمالات التالية : ـ

(١)

	ي	ف	ع	د
م	×	×	−	−
خ		−	×	×
ط	−	×	×	−
ر	−	×	−	×

(٢)

	ي	ف	ع	د
م	×	×	−	
خ	−	×	−	−
ط	−	×	×	
ر				×

(٣)

	ي	ف	ع	د
م	−	−	−	×
خ		−	×	×
ط		×	×	−
ر			−	×

الإحتمال رقم (٣) عاليه يمكن إلغاؤه حيث لا يوجد واحد من الأربعة أشخاص لديه مؤهل دراسي وطباعة . وعلى ذلك من الإحتمالات في (١)؛و (٢) عاليه فإن فهد هو الذي يفوز بالوظيفة لحصوله على أكثر المتطلبات .

الفائزون في مسابقة العدد الثلاثين

تلقت المجلة العديد من الرسائل التي تحمل حل مسابقة العدد الثلاثين « الوظيفة » وقد تم إستبعاد جميع الحلول التي لم تتقيد بشروط المسابقة ، وكذلك الرسائل التي وصلت متأخرة عن الموعد المحدد . وبعد فرز الحلول وإجراء القرعة على الحلول الصحيحة فاز كل من الآتية أسماؤهم:ـ

ـ عثمان محمد بديع الشيخ ـ جده .

ـ صالح سعد صالح الغامدي ـ الباحه

ـ على سعد حسن الغامدي ـ الباحه

ويسعدنا أن نقدم للفائزين هدية قيمة حيث سيتم إرسالها لهم على عناوينهم ، كما نتمنى لمن لم يحالفهم الحظ ، حظاً وافر في مسابقات الأعداد المقبلة.



من أجل فلذات أكبادنا

المذياع الصغير

هنــاك مبــدأ فيــزيــائي يتلخص في أن الموجــات الصوتيــة يمكن أن تتحــول إلى تيارات كهربائيــة مختلفة الشدة تتوافق مع تلك الموجــات ، كما يمكن ترجمة هــذه التيارات مــرة أخرى إلى موجات صــوتية .. وهــذا هــو المبدأ الأســاس الــذي تقــوم عليه الاتصــالات السلكية والــلاسلكية . وتجربتنا هذه تمثل تبسيطاً لهذا المبدأ .

● الأدوات

* علبة كبريت فارغة أو أي صندوق صغير.
* سنان طويلان من أقلام الرصاص وآخر قصير .
* موصلات كهربائية (أسلاك) .
* بطارية .
* سماعة راديو أو تليفون .

● خطوات العمل

١ــ أدخــل سنــي قلــم الــرصـــاص الطويلتين في العلبــة بصورة طــولية ثم ضع عليهما السنــة القصيرة بشـــكل عــرضي، شكل (١) .

٢ـ صــل أحد السنين بقطب البطارية وصل الســن الآخــر بالسماعـــة ، ثــم صل السماعــة بــالقطب الثــاني مــن البطــاريــة، شكل (٢) .

٣ـ ضع السماعة في غرفة مجاورة.

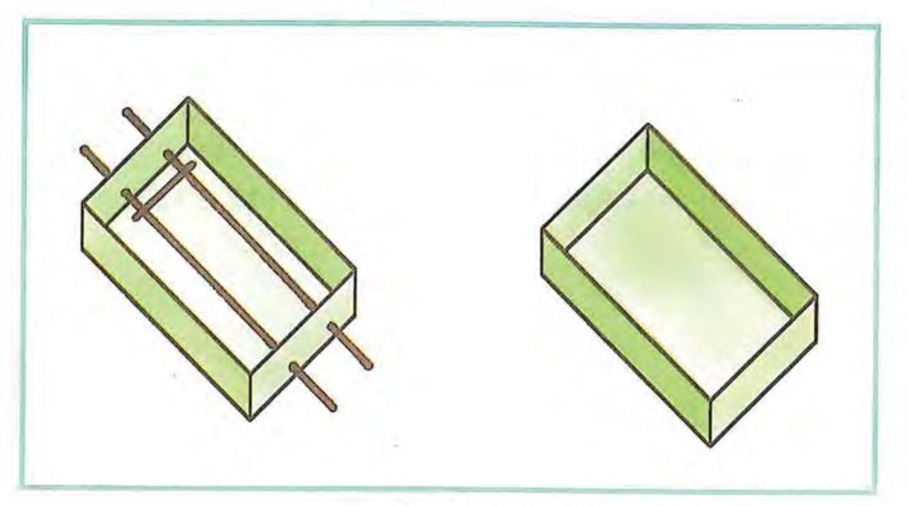
● المشاهدة

عنــدمــا تتحــدث في علبــة الكبريت فإن الصوت يمكن سماعه بالغــرفة المجاورة عن طريق السماعة .

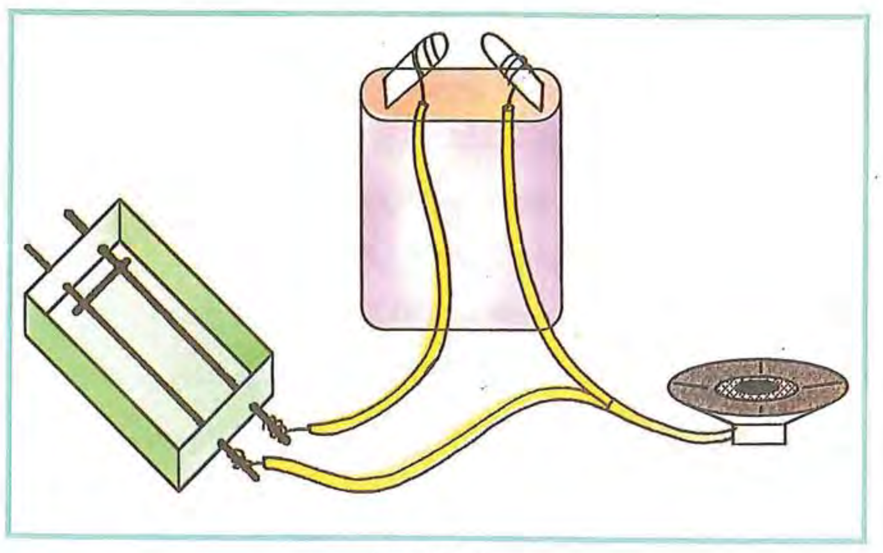
● التفسير

عنـد التحــدث في العلبـــة الفــارغــة فإن الاهتزازات الصــوتية تــؤثر على حــركة سن قلم الــرصــاص العرضي فتصــل الذبــذبــات والاهتزازات بصورة تنــاسب الكلام فينتقل بدوره من الشخص المتحدث .

المصدر : طرائف وعجائب العلوم ، مهندسة/ منى عصام ، صفحــة (٨٨) .



● شكل (١)



● شكل (٢)



كتب صدرت حديثا

التشخيص الشعاعي التقنيات الحديثة

صـدر هـذا الكتاب عن دار طلاس للدراسات والترجمة والنشر بدمشق عام ١٩٩٤م وقام بتأليفه كل من : **م . أميل** (M. Emil) ، **هـ . فشغولد** (H. Fishgold) ، **د . روين** (D. Rowen) ، **ر . شمت** (R. Shmidt) وترجمته من الفرنسية إلى العربية الدكتورة **سهام طرابيشي** ـ كلية العلوم ـ جامعة دمشق ـ سوريا .

جاء الكتاب في ٢٠٨ صفحة من الحجم المتوسط محتوياً على مقدمة وستة فصول ، وينتهي بمعجم وجيز للمصطلحات المعتمدة في المعلوميات والتصوير الرقمي .

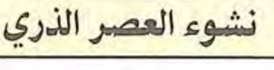
تتناول فصول الكتاب الستة بالترتيب : مفاهيم أولية في علم المعلوميات ومعالجة الصور ، تطور التصوير بالأشعة السينية من الصورة الشعاعية التقليدية إلى الصورة التفرسية ، تقنيات التصوير المقطعي الحديثة ، التجاوب المغناطيسي النووي ، التصوير الحراري بالأمواج المكروية ، تصوير الصدي .

كتابة البحث العلمي صياغة جديدة

صدر هذا الكتاب عام ١٩٩٢م عن دار الشروق بجدة ، وهو من تأليف أ . د/ **عبد الوهاب إبراهيم أبو سليمان** ، قسم الدراسات العليا الشرعية ـ جامعة أم القرى ـ مكة المكرمة .

يقع الكتاب في ٢٣٤ صفحة من الحجم المتوسط ويحتوي على أربعة فصول ، تناول الفصل الأول منها « مبادىء في البحث العلمي » أفردها المؤلف في ستة عشر عنصراً من أهمها : البحث العلمي ـ مدلوله وخصائصه ، البحوث الجامعية ، الإشراف العلمي ، خطوات البحث العلمي .

تناول الفصل الثاني « الإعداد » واشتمل على كيفية إعداد البحث الذي يتطلب عدة خطوات منها : تدوين المعلومات ، طرق نقلها من المصادر ، اختيار المادة العلمية والهوامش والعلامات الإملائية .. وغيرها . أما الفصل الثالث فيستعرض مواضيع : كتابة البحث ، مسودته ، مقدمته ، خاتمته ، مراجعته ، تنظيم قائمة المصادر ، مقارنة بين تدوين المعلومات عن المصادر بالهامش وتدوينها في قائمة المصادر (البيبلوجرافية) . يتناول الفصل الرابع « البحث في شكله الأخير » وقد تم تقسيمه إلى قسمين : تناول الأول منهما تعليمات الطبع من حيث : أرقام الصفحات ، العناوين الرئيسة والجانبية والهوامش والفقرات الجديدة .. وغيرها ، أما القسم الثاني فتناول ترتيب الرسالة واحتوى على تسعة عناصر تبدأ بصفحة العنوان ، وتنتهى بقائمة المصادر (البيبلوجرافية) .



نشوء العصر الذري

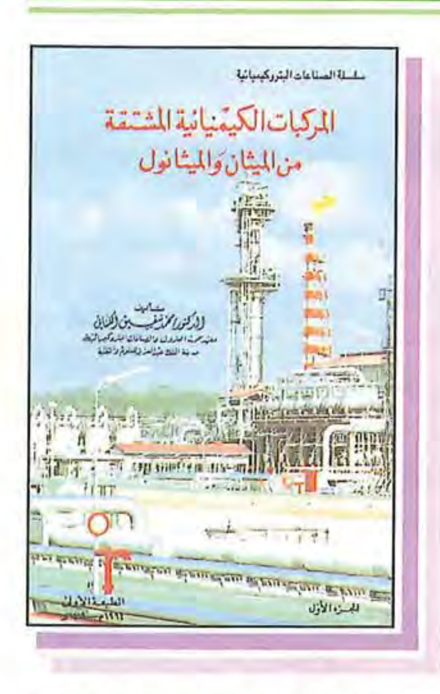
ألف هذا الكتاب **الوين ماكاي** (Alwyn Mckay) وترجمه من الإنجليزية للعربية **أ. د/مكي الحسني الجزائري** ـ جامعة دمشق ـ سوريا ، وقامت بإصداره دار طلاس للدراسات والترجمة والنشر بدمشق عام ١٩٩٣م .

يقع الكتاب في ١٧٥ صفحة من الحجم المتوسط ، ويحتوي على : مقدمة ، خمسة عشر فصلاً ، ملحق ، خمسة جداول ، مراجع علمية ، الدليل الألفباتي .

تتناول فصول الكتاب الموضوعات التالية : ولع بالذرات ، العصر الذهبي ، الانشطار ، تجارب حاسمة ، السبق الألماني في أوائل زمن الحرب ، انبعاث المشروع البريطاني ، إطلاق المشروع الأمريكي ، فصل نظيري اليورانيوم ، صنع البلوتونيوم ، الأسلحة ، وراء السياج ، هيروشيما وناغاساكي ، في أثناء الحرب الباردة ، إمداد العالم بالطاقة .

المركبات الكيميائية المشتقة من الميثان والميثانول

عرض : أ. محمد ناصر الناصر



يقع الجزء الأول من الكتاب في ٣٢٠ صفحة من القطع المتوسط ، ويحوى ثلاثة فصول . وهو من تأليف الدكتور محمد شفيق الكتاني من معهد بحوث البترول والصناعات البتروكيميائية بمدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية ، وقد صدر هذا الجزء عام ١٤١٥هـ - ١٩٩٤م عن مكتبة الشواف بالرياض .

يبدأ الكتاب بمقدمة تاريخية عن بدايات الصناعات البتروكيميائية وارتباطها باكتشاف البترول في المملكة العربية السعودية .

الفصل الأول من الكتاب يتطرق إلى مصادر المواد الكيميائية الأساس في الصناعات البتروكيميائية ، فيورد المؤلف تعريفاً للصناعات البتروكيميائية ويصنف المواد الخام المستخدمة لإنتاج المواد البتروكيميائية الرئيسة إلى مواد خام أساس وتشمل الغاز الطبيعي والبترول ، ومواد خاما ثانوية وتشمل الأستيلين والميثان والبرافينات والإيثيلين والبروبلين والبوتيلينات ، بالإضافة إلى المصادر التي يستحصل منها على تلك المواد الخام .

ففي حالة المصادر الأساس للمواد البتروكيميائية تناول المؤلف الغاز الطبيعي من حيث مصادره (غاز حر في مكامن خاصة معزولة عن التجمعات النفطية أو غاز مصاحب للنفط) بالإضافة إلى أنواع الغاز الطبيعي الحر حيث يكون على هيئة غاز جاف يتكون بشكل رئيس من الميثان أو غاز رطب يحتوي على مركبات كبريتية أو غاز حلو لا يحتوى على تلك المركبات .

كما تطرق الكتاب إلى المعالجات التي تتم على الغاز الحر من أجل تنقيته من المركبات الهيدروكربونية والكبريتية لكى يكون جاهزاً للاستخدام في الوحدات الصناعية وغيرها من الأغراض . ومن تلك المعالجات إزالة بخار الماء بالادمصاص على مادة صلبة منشطة مثل السيليكاجل أو بواسطة غسلها بسوائل خاصة يكون الماء قابلا للانحلال فيها أو بالتبريد الشديد حيث يتكثف بخار الماء ويسهل فصله . أما في حالة احتواء الغاز الطبيعي على غازات حامضية مثل كبريت الهيدروجين وثاني أكسيد الكربون فتتم إزالة تلك الغازات عن طريق المذيب الكيميائي أو المذيب الفيزيائي أو الطبقة الجافة ، فعند نزع كبريت الهيدروجين تستخدم محاليل الأملاح القلوية والأمينية ، وقد تناول المؤلف بشيء من التفصيل طريقة جربتول (Girbotol Process) للتخلص من كبريت الهيدروجين في الغاز الطبيعي . وفي كون الغاز الطبيعي يحتوي على غاز ثاني أكسيد الكربون فقد أورد المؤلف العديد من الطرق المستخدمة في نزع هذا الغاز مع تركيزه على ثلاث طرق هي طريقة سيليكسول وطريقة مذيب فلور وطريقة السلفولان .

وتحت عنوان سوائل الغاز الطبيعي تعرض المؤلف للكيفية التي يتم بها فصل المواد الهيدروكربونية من الغاز الطبيعي (فصل الغاز السائل ، وفصل الغازولين الطبيعي) .

كما تناول الكتاب الغاز المصاحب كمصدر من مصادر المواد البتروكيميائية الذي يطبق عليه الطرق نفسها المتبعة مع الغاز الطبيعي الحر لتنقيته وجعله في صورة قابلة للاستخدام في الصناعات البتروكيميائية . بعد ذلك انتقل المؤلف إلى استعراض المصدر الثاني الرئيس من مصادر المواد البتروكيميائية وهو البترول (النفط) ومحتوياته من المركبات الهيدروكربونية مثل الألكانات والأوليفينات والمركبات غير الهيدروكربونية مثل مركبات الكبريت والنيتروجين والأكسجين ، وانتقل بعدها إلى تصنيف النفط الخام طبقاً للخواص الفيزيائية والكيميائية . وتبعاً لتصنيف المكتب الأمريكي للتعدين تم تصنيف النفط إلى نفط برافيني القاعدة ، ونفط نفتيني القاعدة ، ونفط مختلط القاعدة . كما تناول المؤلف غازات المصافي الناتجة من عمليات تكرير النفط الأساس وتركيبها .

وتحت عنوان معالجة النفط الخام أورد المؤلف طرق التقطير للنفط الخام للحصول على النواتج البترولية لاستخدامها في إنتاج الطاقة ، أو كلقيم كيميائي . وتشتمل تلك الطرق على تقطير النفط الخام تحت الضغط الجوي ، وفيها يتم فصل النواتج على أساس نقطة الغليان لكل منها ، التقطير تحت الفراغ للنواتج المتبقية من وحدات التقطير تحت الضغط الجوي للحصول على نواتج أثقل ، تقطير الزيت الخفيف بهدف فصل غاز التثبيت الذي يمثل مورداً خصباً للصناعات البتروكيميائية لاحتوائه على البروبلين والبوتيلين .

وللحصول على المركبات الوسطية التي تعتمد عليها الصناعات البتروكيميائية أورد المؤلف العمليات الأساس في الصناعات البتروكيميائية مع بيان التفاعلات التي تتم خلالها ، وتلك العمليات هي: -

* التكسير الحراري لصناعة الإيثيلين حيث تستخدم لقائم الإيثان والبروبان والنفثا وزيت الغاز لهذا الغرض .

* إعادة التشكيل الوسيطي لإنتاج الهيدروكربونات العطرية مثل البنزين والتولوين ومماكبات الزايلين .

* إعادة التشكيل البخاري - التكسير البخاري ، وذلك لإنتاج أحادي أكسيد الكربون والهيدروجين حيث يستخدم هذا المزيج لإنتاج الأمونيا والميثانول وتتم هذه العملية في وجود

بخار الماء .

* التكسير المهدرج وهدف هذه العملية إنتاج مركبات هيدروكربونية مشبعة لها أوزان ودرجات غليان منخفضة .

* التكسير الوسيطي وتستخدم هذه العملية للحصول على نوعية جيدة من الغازولين .

بالإضافة إلى العمليات السابقة أورد المؤلف باختصار بعض العمليات الأخرى التي تجرى للحصول على المركبات الوسطية المستخدمة في الصناعات البتروكيميائية مثل الماكبة والألكلة .

وتناول المؤلف في الفصل الثاني الميثان باعتباره أحد المواد الأساس الأولية في الصناعات البتروكيميائية ، وقد بدأه بشرح الكيفية التي يتم بها فصل الميثان من الغاز الطبيعي ، ثم انتقل إلى التطبيقات الصناعية للميثان مثل صناعة سيانيد الهيدروجين واستخدامه في صناعة الأوكساميد ، وصناعة ثنائي كبريت الكربون ، واستخداماته في صناعة رباعي كلوريد الكربون ، واستخداماته وصناعة هالوجينات الميثان مثل مركبات كلور الميثان ، وطرق إنتاجه باستخدام الكلورة الحرارية والكلورة الكيميائية الضوئية والكلورة الوسيطية وصناعة أحادي كلوروميثان من هالوجينات الميثان مع تناول التطبيقات الصناعية لأحادي كلوروميثان .

وتحت عنوان غاز الاصطناع تطرق الكتاب إلى طرق إنتاج هذا الغاز والتي فيها يتفاعل فحم الكوك مع بخار الماء ، وإلى إنتاجه من الميثان بطريقة إعادة التشكيل البخاري للميثان وطريقة الأكسدة الجزئية للميثان . ثم انتقل السياق بعدها إلى التطبيقات الصناعية لغاز الاصطناع التي منها إنتاج أول أكسيد الكربون بطريقة الفصل عند درجة حرارة منخفضة (الطريقة الفيزيائية) وطريقة الامتصاص في محاليل مائية لمعقدات نشادرية لأملاح النحاس الأحادي التكافؤ (الطريقة الكيميائية) ، ثم تناول التطبيقات الصناعية لغاز أول أكسيد الكربون ، كما تطرق المؤلف إلى إنتاج الهيدروجين من غاز الاصطناع وطرق إزالة غاز ثاني أكسيد الكربون من غاز الاصطناع بالغسل بمحلول كربونات الصوديوم ، أو بطريقة أحادي إيثانول أمين ، أو بطريقة الكحول الميثيلي (بطريقة ريكتزول) أو بطريقة السلفولان أو بطريقة الغسل بالماء .

ومن أجل تهيئة غاز الاصطناع لاستخدامه في صناعة الأمونيا أورد المؤلف عدّة طرق لإزالة بقايا غاز أول أكسيد الكربون وغاز ثاني أكسيد الكربون وتشمل هذه الطرق المثبتة (تحويل أول أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكربون إلى ميثان) ، والغسل بواسطة النيتروجين السائل ، والغسل بواسطة كربونات النحاس النشادرية ، والأكسدة الانتقائية لأول أكسيد الكربون . بعدها تطرق الكتاب إلى صناعة الأمونيا من غاز الاصطناع وتأثير كل من الضغط ودرجة الحرارة والوسيط وتركيب غاز الإصطناع المستخدم في نسبة التحول الكيميائي إلى الأمونيا .

بعد ذلك أورد المؤلف التطبيقات الصناعية لغاز الأمونيا ومنها صناعة الهيدرازين الذي يستخدم في وقود الصواريخ ، وصناعة الكيميائيات الزراعية ، وصناعة اليوريا التي تدخل في صناعة الأسمدة والمواد البلاستيكية ، وصناعة الميلامين الذي يستخدم في صناعة الصفائح (الفورميكا) وصفائح الديكور وغيرها . كما يستخدم غاز الأمونيا في صناعة حمض الأزوت الذي يستخدم على سبيل المثال في صناعة الأسمدة ، وفي تنقية المعادن الثمينة ، وفي النقش على المعادن وغيرها من الاستخدامات .

ومن التطبيقات الصناعية لغاز الاصطناع ذكر المؤلف اصطناع فيشر - تروبش (Fischer - Tropsch Synthesis) واستعمال تلك الطريقة لإنتاج الإيثيلين والأوليفين بأوزان جزيئية منخفضة حيث يتم ذلك باستعمال وسائط انتقائية مثل التيتانيوم والموليبدنوم والتنغستين التي تساعد على خفض نسبة البرافينات وزيادة نسبة الأوليفينات .

وتناول المؤلف تأثير الوسائط (المستخدمة في اصطناع فيشر - تروبش) وظروف التفاعل على توزيع منتجات هذا الاصطناع ، كما اقترح المؤلف الآلية التي تنهجها التفاعلات التي تتم أثناء الاصطناع وتتضمن ثلاث مراحل هي (مرحلة بدء السلسلة ، مرحلة انتشار السلسلة ، ومرحلة انتهاء السلسلة) . وفي الموضوع نفسه أورد المؤلف الطرق الصناعية لاصطناع فيشر - تروبش حيث يجري تفاعل هذا الإصطناع في أنواع متعددة من المفاعلات منها المفاعلات ذات الطبقة الثابتة ، المفاعلات ذات الطبقة الفوارة ، المفاعلات ذات الطبقة الرقيقة القوام .

وقد عرف المؤلف اصطناع أوكسو (Oxo Synthesis) بأنه تفاعل يتم بين غاز الاصطناع والمركبات الأوليفينية فوق عوامل وسيطة لإنتاج الدهيدات وكحولات ، وأشار إلى الوسائط المستخدمة وآلية التفاعل في اصطناع أوكسو والتطبيقات الصناعية له .

الفصل الثالث يتناول هذا الفصل الميثانول كمادة خام لإنتاج العديد من المواد البتروكيميائية حيث بدأ بتعريف الميثانول وخصائصه ومقدمة تاريخية عن اكتشافه وتطور إنتاجه في العالم ، ونبذة عن صناعة الميثانول في المملكة ، بعد ذلك انتقل إلى طرق إنتاج الميثانول صناعياً من غاز الاصطناع ، فذكر أن تلك الطرق تشمل (طريقة الضغط المرتفع وتدعى أيضاً طريقة باسف (BASF) الألمانية ، وطريقة الضغط المتوسط ، وطريقة الضغط المنخفض وحول موضوع تقطير الميثانول الخام أورد المؤلف عدّة طرق تستخدم من أجل إزالة الشوائب التي يحتويها .

وتحت عنوان التطبيقات الصناعية للميثانول تناول المؤلف - بشيء من التفصيل - استخدام الميثانول في الصناعات الكيميائية بالإضافة إلى ذكر بعض الصناعات الأخرى واستخدامه كمصدر للطاقة ، ففي مجال استخدامه في الصناعات البتروكيميائية ذكر المؤلف أن أهم استخدام له هو كمادة أولية في إنتاج مادة الفورمالدهيد ، حيث أشار إلى طريقتين لإنتاجه هي طريقة نزع الهيدروجين من الميثانول بالأكسدة (Oxidative - Dehydrogenation) بوجود وسائط من الحديد أو النحاس ، وطريقة الأكسدة المباشرة للميثان بوجود وسائط من الحديد محتوية على أكسيد الموليبدنوم .

وفي مجال التطبيقات الصناعية للفورمالدهيد تطرق الكتاب إلى دوره في صناعة راتنجات الأمينو ، وصناعة حمض الغليكوليك وإيثيلين جليكول ، وصناعة بنتا إرثريتول ، وصناعة هكساميثيلين ترامين . كذلك أورد المؤلف أمثلة أخرى للتطبيقات الصناعية للميثانول ، كما في صناعة كلوريد الميثيل والتطبيقات الصناعية له ، وفي صناعة حامض النمل (الفورميك) ، وفي صناعة حامض الخل وتطبيقاته الصناعية ، وفي صناعة أمينات الميثيل وتطبيقاته الصناعية ، وفي صناعة ثنائي ميثيل تيرفثالات وتطبيقاته الصناعية ، وفي صناعة ميثاكريلات ، وفي صناعة ميثيل ثالثي بوتيل الإيثر ، وكذلك استخدام الميثانول في صناعة الإيثانول .

والكتاب - في مجمله - يتحدث بلغة علمية تخاطب المتخصصين في مجال البتروكيميائيات ، لذا فإنه يعد مرجعاً علمياً جيداً في هذا المجال ، وقد دعم المؤلف الكتاب بالأشكال والجداول التوضيحية بالإضافة إلى المعادلات التي تبين التفاعلات الكيميائية المشار إليها في الكتاب ، وقد اختتم المؤلف الكتاب بوضع فهرس للمصطلحات العلمية التي وردت فيه باللغة الإنجليزية وما يقابلها باللغة العربية ، إضافة إلى قائمة بالمراجع .



دراسات على تحويل الميثانول إلى أوليفينات خفيفة

نظراً لأهمية الأوليفينات لكونها أحد المركبات البتروكيميائية الأساس التي تقوم عليها صناعات متعددة مثل صناعة المواد البلاستيكية والمطاط والدهانات والمواد اللاصقة والألياف الصناعية .. وغيرها ، وحرصاً من مدينة الملك عبد العزيز للعلوم والتقنية على دعمها الدائم للمشروعات البحثية التي تخدم قطاع الصناعة بالمملكة ، فقد قامت بدعم مشروع بحثي بعنوان « دراسات على تحويل الميثانول إلى أوليفينات خفيفة » .

وقد تم إجراء البحث بمعهد البحوث ـ جامعة الملك فهد للبترول والمعادن في الفترة من ١٤٠٨هـ إلى ١٤١١ هـ ، وكان الباحث الرئيس للمشروع الدكتور داود رضوان ، ويهدف المشروع بصفة أساس إلى مايلي : ـ

● إختيار محفزات ذات كفاءة عالية في تحويل الميثانول إلى أوليفينات خفيفة .

● إختبار أثر المنشطات على درجة نشاط وإنتقائية المحفزات المستخدمة لزيادة كفاءتها في تحويل الميثانول ، وتحديد الظروف المناسبة لعملية التحويل .

ومن أهم النتائج التي توصل إليها البحث التالي : ـ

* أدت الإختبارات الأولية لتقويم كفاءة آداء (درجة النشاط والإنتقائية) إثنى عشرة عينة تجارية من محفزات الزيولايت إلى إختيار محفزى HZSM-5 وS-115 كأنسب المحفزات لهذه الدراسة ، ويتميز هذان النوعان بأنهما ينتميان إلى نوع الزيولايت ذي الثقوب المتوسطة التي تعرف بعائلة البنتازيل .

* على الرغم من أن نوع الزيولايت SAPO-34 أظهر إنتقائية مرتفعة في تحويل الميثانول إلى أوليفينات خفيفة إلا إنه يفقد نشاطه في فترة زمنية قصيرة بسبب حجم ثقوبه الضيقة مما يؤدي إلى ترسب الكربون على سطحه وإنسداد قنواته تحت ظروف التفاعل السائدة .

* تم إخضاع المحفزين HZSM-5 وS-115 إلى عمليات تنشيط لزيادة كفاءتهما في تحويل الميثانول ، وذلك إما بإستخدام طريقة تشبع المحفز بمحلول منشط وإما بطريقة التبادل الأيوني . وقد اشتملت المنشطات المستخدمة على الفضة والنحاس والكادميوم واللانثانيوم والسترونشيوم والإنديوم والكالسيوم والباريوم . وعلى الرغم من أن المنشطات المذكورة قد حسنت من إنتقائية المحفزين HZSM-5 و S-115 لإنتاج الأوليفينات الخفيفة إلا إنها أدت إلى تخفيض المدة الزمنية لأداء المحفزين في عملية التحويل . ويشير البحث أن ذلك يرجع إلى أحد سببين هما :ـ

١ ـ تسمم المراكز الحمضية النشطة في المحفز (مسؤولة عن إنتاج الأوليفينات الخفيفة) بفعل المنشطات .

٢ ـ ترسب كمية أكبر من الكربون على سطح المحفز بفعل المنشطات .

* تم تحديد الظروف المناسبة لتحويل الميثانول إلى أوليفينات خفيفة باستخدام محفزي الزيولايت HZSM-5 و S-115 ، وهذه الظروف هي : ـ

ـ درجة حرارة ٣٧٥°م و ٤٥٠°م للمحفزين على التوالي .

ـ سرعة تدفق المادة في النظام تعادل ٤ للساعة .

ـ نسبة الميثانول إلى النيتروجين تعادل ٢,٧ : ١ (وزن / وزن) .

* دلت الدراسات على أن للحرارة الأثر الأكبر في تغيير توزيع نواتج التحويل وتغيير إنتقائية المحفز وأن الحرارة المرتفعة عن المعدل المطلوب تؤدي إلى إزاحة إنتقائية للمحفزات لتصبح أكثر قابلية لتكسير الميثانول وليس تحويله إلى أوليفينات .

* بناءً على النتائج المذكورة أعلاه تم تحضير محفز من الزيولايت مرتفع السيليكون (High Silicon Zeolite- HSZ) بلغت نسبة السيليكا إلى الألومنيوم فيه ٤٠٠٠ : ١ ولذا يتمتع بحامضية أكثر من المحفزين المعدلين بالمنشطات (HZSM-5 و S-115) وبالتالي تفوق كفاءته كفاءة المحفزين المذكورين من حيث المعدل الزمني لإنتاج الأوليفينات ، وقلة معدل ترسب الكربون ، والفترة الزمنية لنشاط المحفز ، ودرجة تحويل الميثانول إلى أوليفينات خفيفة .

مصل ضد الملاريا

أحرز العلماء الكولمبيون نصراً في الحرب المستمرة ضد الملاريا باكتشافهم مصلا ضد الملاريا مكونا من أجزاء بروتينية من مختلف مراحل دورة حياة الطفيل المسبب للملاريا (Plasmodium) أطلق عليه اسم إس . بى . إف ٦٦ (S.P.F 66) .

تم اختبار المصل على ١٥٤٠ متطوعاً كولمبيا من الذين يقطنون الساحل الجنوبي للمحيط الهادي - حيث تكثر الإصابات بالملاريا - بحيث قسموا إلى مجموعتين ، مجموعة أعطيت ثلاث جرعات من المصل المحضر على مدى ستة أشهر، ومجموعة أخرى أعطيت دواء وهميا (Placebo) بحيث لا يدري أي من المتطوعين أو الأطباء المعالجين من هم الذين أخذوا المصل أو الذين أخذوا الدواء الوهمي . وتم متابعة المتطوعين على مدار العام التالي لمعرفة شكوى المتطوعين من نوبات الملاريا .

أظهرت النتيجة التى أشار إليها العالم فالبرو (M.M Valbro) من جامعة كولمبيا القومية أن المجموعتين عانتا من الملاريا التي يسببها طفيل بلازموديوم فيفاكس (*Plasmodium Vivax*) ، ولكن في حالة الطفيل بلازموديوم فالسيبارم (*Plasmodium Falicparum*) - المعروف بالملاريا الخبيثة - فإن المصل أدى إلى تخفيضها بنسبة ٤٠٪ .

أشارت النتائج كذلك إلى أن ١٦٨ شخصاً من جملة ٧٣٨ من المتطوعين الذي أخذوا مصل الملاريا حدثت لهم نوبات ملاريا كان من بينهم ١٥٢ شخصاً أصيبوا بملاريا بلازموديوم فالسيبارم مرة واحدة على الأقل .

من جانب آخر عانى ٢٩٧ شخصاً من جملة ٨١٩ من الذين أخذوا الدواء الوهمي من نوبات الملاريا المذكورة إذ أصيب منهم ٢٤٢ بالملاريا مرة واحدة على الأقل .

وأوضحت النتائج أن المصل يعمل بفاعلية أكبر عند الأشخاص الذين تعرضوا للملاريا لمرة واحدة، وكذلك عند الأطفال دون الخامسة والكبار الذين هم فوق سن الخامسة والأربعين .

المصدر :

Science News. Vol 143, April 1993, P. 220 1.

علاقة الكافيين بالإجهاض والخصوبة

أظهرت دراسة حديثة علاقة تناول المشروبات المحتوية على كافيين وحالات الإجهاض وتدني الخصوبة بالنسبة للنساء .

ففي حالة الإجهاض قامت الباحثة كلاير انفانت ريفارد (Claire Infante Rivard) وفريق عملها من جامعة ماكيجل بكويبك - كندا بدراسة ٣٣١ حالة إجهاض في الفترة ما بين مايو ١٩٨٧م إلى نوفمبر ١٩٨٩م ومقارنتها بـ ٩٩٣ حالة حمل طبيعي خلال الفترة نفسها .

استفسر فريق البحث مجموعتين من النساء عن عادة تناول المشروبات المحتوية على كافيين (قهوة - شاى - كولا) قبل وأثناء فترة الحمل ، وقد أظهرت الدراسة الارتباط القوى بين تناول الكافيين أثناء الحمل وحالات الإجهاض .

أما تناول الكافيين قبل فترة الحمل بشهر فقد كان له ارتباط أقل بحالات الإجهاض . أشارت الدراسة كذلك إلى أن العلاقة الموجبة بين الإجهاض وتناول الكافيين استمرت حتى عند استبعاد العوامل الأخرى التى تتسبب فيه .

وفي دراسات سابقة اتضح أن الكافيين له خطورة على تكون الجنين (Embyro) وتشكل الجنين (Fetus) ، ففي تجارب على الحيوان اتضح الأثر البالغ لتناول الكافيين على ازدياد حالات ولادة الجنين الميت ، والإجهاض ، والنمو البطيء للجنين إضافة إلى أمراض أخرى . وقد أدت تلك النتائج إلى اقتناع إدارة الأغذية والعقاقير الأمريكية (FDA) عام ١٩٨٠م بضرورة الحد من تناول الكافيين أثناء فترة الحمل.

وعلى الرغم من أن الدراسة على الإنسان فشلت — حتى الآن — في ربط العلاقة بين تناول كمية متوسطة من الكافيين أثناء الحمل والحالة الصحية للجنين سواء عند تكوينه أم تشكله - بسبب تضارب النتائج - إلا إن العالمة إسكنازى (Esknazi) من جامعة كاليفورنيا بيركلي — أمريكا تذكر أن لديها دلائل قوية تشير إلى أن تناول كمية كبيرة من الكافيين (ثلاثة أكواب من القهوة يومياً) مضرة بصحة الجنين ، وعليه فإنه من المناسب اتباع نصيحة إدارة الأغذية والعقاقير الأمريكية (FDA) المذكورة بهذا الخصوص .

وفي دراسة أخرى بمعهد السرطان الوطني بمريلاند - الولايات المتحدة . اتضح كذلك أن للكافيين أثرا في تقليل الإخصاب عند المرأة .

كان الهدف من الدراسة المذكورة معرفة أثر وسائل منع الحمل المختلفة وتناول الكافيين على الحمل ، وشملت الدراسة ١٩٠٩ امرأة حامل تم استجوابهن عن المدة التى مضت على إيقاف وسائل منع الحمل قبل أن يحملن مرة أخرى ، وكذلك عاداتهن في تناول الكافيين (قهوة ، شاى،كولا).

أوضح التحليل الإحصائي للمعلومات المستقاة من مجموعة النساء المذكورات علاقة موجبة - بشكل خفيف (Slight) — بين تناول الكافيين وتقليل الخصوبة . ورغم أنه يجب التأكد من هذا الزعم بإجراء مزيد من البحوث في هذا المجال إلا أن الاحتمال الأقوى على أثر الكافيين في تأخير الحمل لا يزال باقياً .

المصدر :

Science News. Vol 145, Jan 1994, P. 61

إزالة الملوثات المعدنية

يمكن لمياه الجداول والأنهار أن تتلوث بالمعادن وغيرها من الملوثات الناتجة عن المياه الجارية من المناجم . ولمكافحة هذا التلوث قامت هيئة المعادن(U. S Bureau & Mines) بإختراع نوع من الكريات المسامية تحتوى على سماد عضوي (Peatmoss) ، طحالب ، بوليمرات حيوية (Biological Polymers) ومواد أخرى جاذبة للمعادن .

تقوم هذه الكريات التى أطلق عليها بايوفكس (BIOFIX) بإزالة أكثر من ٩٠٪ من المعادن السامة الموجودة في المياه مثل : النحاس ، والكادميوم ، الرصاص ، الزنك والزئبق بحيث تصبح المياه المعالجة بعدة مرات بهذه الكريات صالحة للشرب .

تتميز كريات البايوفكس بسهولة إستخدامها بوساطة الأجهزة التقليدية لتنقية المياه ، بساطتها ، قلة تكلفة صيانتها . كما أنه يمكن إزالة المعادن منها وإستخدامها مرة أخرى .

المصدر:

The Science Teacher. March 1993. P. 16



مـع القـــراء

أعـزاءنا القـــراء

أهلاً بكـم مـع هذا العـدد الجديد من مجلتكم « العلوم والتقنيـة » ، ويطيب لنا أن نرحب بكم جميعـــاً ونجـــيب على بعض رسائلكم التـــي لازالت تردنا كـــل يـــوم دون انقطـاع ، ونحـــن سعـداء بتواصلكـــم معنا ومشاركتكم لنا بـالاقتراحات والمشـاركـات وحتى الطلبات التي نجـد أنفسنـا حائريـن أمـام كثرتها وتنوعهـا ، وإن كنا دون شك نفخر بهـا ونسعد بتلبيتها لكم . نكـرر ترحيبنـا بالجميـع وشكرنـا الجزيـــل لهـم علـى مشاعرهـــم الطيبة تجاه المجلة .

● **الأخ / محمـد عبد اللــه المحيا ـ جـــدة**

نشكرك على اهتمامك بـالمجلة ، أما فيما يتعلق بـاقتراحاتك فيسرنا أن نجيـب عليها بالتالي :ـ

١ـ اقتراح تحويل المجلة إلى شهرية لأن مدة ثلاثـة أشهـر ـ حسـب رأيك ـــ تعـد كثيرة نسبة إلى حجم المجلـة ونوعية مـواضيعها ، هـذا الاقتراح جيـــد في ذاتـــه وهـــو في الـــواقع ممـــا نأمـل أن يتحقق في المستقبل القريب بإذن الله .

٢ـ الاقـــتراح المتعلـــق بنشـــر الاخبـار العلمية الحديثـة وآخر الاكتشافـات العلمية والاختراعـات وجـديـــد الأجهـزة العلميـة والتقنية ، فقد دأبت المجلة مـــن خـلال باب « الجديد في العلوم والتقنية » وباب « شريط المعلـومـات » على نشر كل جـديـد في مجال العلوم والتقنية .

٣ ـ فيما يتعلـق باقتراحك الخـــاص بنشـر عنـاوين الأسـاتـذة والكتـاب الـذين تنشر مقـالاتهم بـالمجلـة وذلك لتسهيل اتصـال القـراء بهم ومراسلتهم لـلاستفادة منهـا ، هذا الاقتراح جيد وستتم دراسته والنظر في إمكانية العمل به .

٤ ـ اقتراحـك الخـاص بزيـــادة عـــدد صفحات المجلة من الاقتراحات التي تكررت من عـدد من القـــراء، ولعلك قـد لاحظت أن المجلة بـدأت بثمـان وأربعـــين صفحة وتم زيادتها إلى أكثـر من ستين صفحـة ، وهذه زيادة معقولة كما نعتقد .

٥ ـ اقتراحـك الأخير حـول عمل استبيان على صفحات المجلـة لمعـرفـة آراء القـراء وملاحظاتهم ممـا يساعـد في تطوير المجلة، نقول : أنه سبـق للمجلـــة أن نشـرت استبيان لآرا ء القـراء وذلك ضمن العـــدد الأول منهـــا الصـــادر في شهر محـــرم عام ١٤٠٨هـ ، إلا أن ذلـك لايمنـــع أن تقـــوم المجلـة بعمل استبيـــان آخـــر في الأعـداد المقبلـــة متى دعت الحاجة إليـه ، وشكـراً لـك مرة أخرى .

● **الأخت / ندا اليحيى ـ الدمام**

أرسلنـا لك رسالـة خـاصة نبلغك فيهـا بأنه تم إرسـال جائزتك على العنـوان المحدد في رسـالتك ، نأمـل أن تكـون قـد وصلتك ، كما نأمل في حـالة عـدم وصـولها إفادتنـا ، وشكـراً .

● **الأخ / رضـوان عبـد اللـــه أحمـد المطيري ـ المدينة المنورة**

يقترح أن تخصص صفحـــة لتشجيع القـراء على البحث العلمي المفيـد ومحاولـة وضع بعـض التصـــورات المبسطـــة عن الاكتشافـات العلمية وكيف تـوصل لكشفها البـاحثـون ، ومـن ثـم ـ كمـا يقـول الأخ رضـوان ـ تشجيـع الاكتشـافات المفيـدة وتطويـرها حتى ولو كـانت بسيطة ، ونحن بـدورنـا نشكـر القارئي العـزيـز على هـذا الاقتراح الجيد والمفيد وسـوف ننتهز الفرص المناسبة للعمل به إن شاء الله .

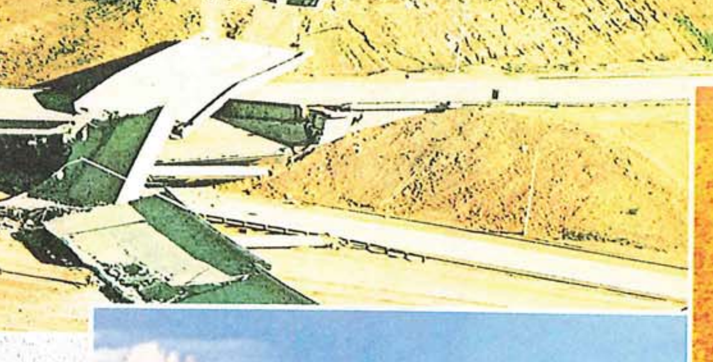
تنـويـــه

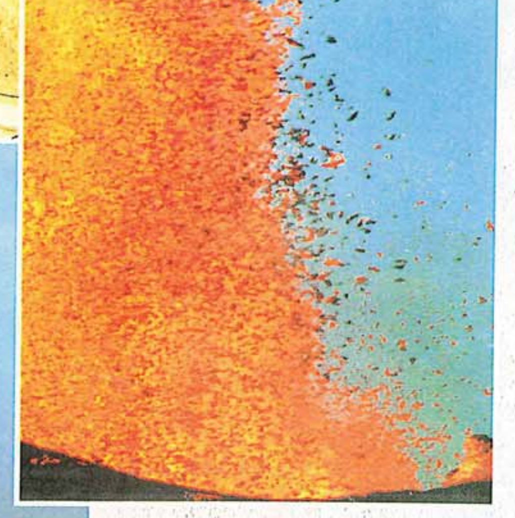
ورد فـــي العـدد ٢٩ بعـض الأخطــاء المطبعيـة ، والمجلة إذ تعتـذر عن هذه الأخطـاء تود أن تورد تصويبـات هذه الأخطـاء في الجدول التالـي :ـ

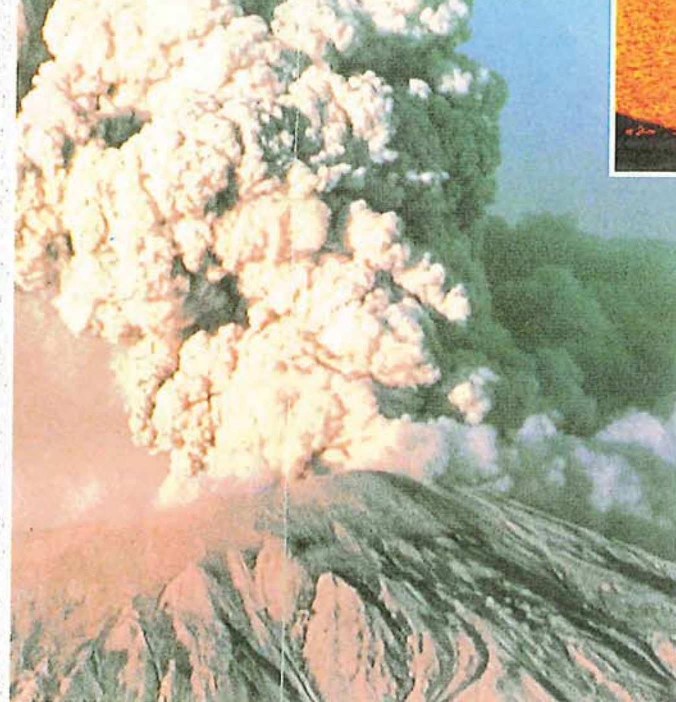
الصفحـــة	الخطأ	الصواب
١٤	H=+20 Kcal/mol H=-58 Kcal/mol H = -38 Kcal/mol	ΔH =+20 Kcal/mol ΔH =-58 Kcal/mol ΔH = -38 Kcal/mol
٣٦ شكل ١	$CH_3\ CH = CH_3\ CH$	$CH_3\ CH = CH\ CH_3$
٣٧ شكل ٣	$CH_3-C(=O)-O-C(=O\ O)-CH_3$ $C_6H_4(COOH)(O\ C(=O\ O)-CH_3)$	$CH_3-C(=O)-O-C(=O)-CH_3$ $C_6H_4(COOH)(O\ C(=O)-CH_3)$
٤٢ معادلة ١	$[\ .....\ CH_2-CH]_n$ (C₆H₅)	$[\ .....\ CH_2-CH_2]_n$ (C₆H₅)

في
العدد المقبل

الكوارث الطبيعية



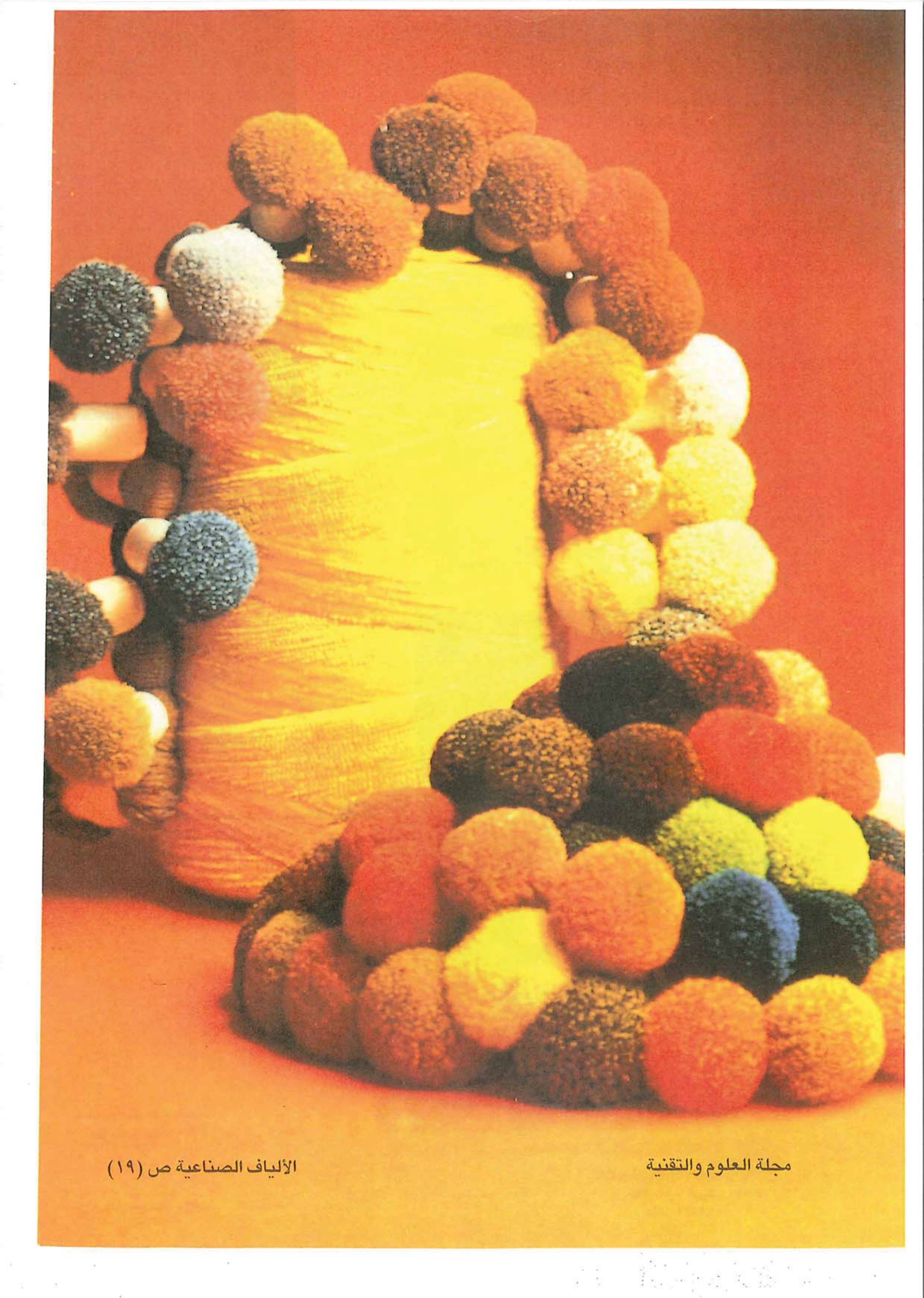




مطابع الشرق الاوسط

Middle East Press

وكيل التوزيع : الشركة السعودية للتوزيع
Saudi Distribution Co.
ص.ب ٥٥٢٠٢ الرياض ١١٥٣٤
هاتف ٤٧٧٩٤٤٤



مجلة العلوم والتقنية

الألياف الصناعية ص (١٩)